

COATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE

Publication number: JP2002275642

Publication date: 2002-09-25

Inventor: YAMAMOTO MASATO; HARUTA YASUHIKO; AKUI JUN; ISOZAKI OSAMU

Applicant: KANSAI PAINT CO LTD

Classification:

- international: B05D1/36; B05D7/14; B32B15/08; C09D5/00; C09D5/08; C09D185/00; C09D201/00; C23C22/07; C23C22/36; C23C28/00; C09D185/00; B05D1/36; B05D7/14; B32B15/08; C09D5/00; C09D5/08; C09D185/00; C09D201/00; C23C22/05; C23C28/00; C09D185/00; (IPC1-7): C23C22/07; B05D1/36; B05D7/14; B32B15/08; C09D5/00; C09D5/08; C09D185/00; C09D201/00; C23C22/36; C23C28/00

- European:

Application number: JP20010074919 20010315

Priority number(s): JP20010074919 20010315

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002275642

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a coated steel sheet which is subjected to rust preventive treatment with a chrome-free substrate treating agent to take place of chromic acid treatment and phosphate treatment and has excellent corrosion resistance. **SOLUTION:** This coated steel sheet having the excellent corrosion resistance is obtained by forming a film consisting of the substrate treating agent containing (A) an aqueous liquid containing at least one kind of a titanium compound selected from a hydrolyzable titanium compound, a low condensate of the hydrolyzable titanium compound, titanium hydroxide and a low condensate of the titanium hydroxide (B) at least one kind of a compound selected from a phosphoric acid-base compound, metal hydrofluoric acid and a metallic hydrofluorate and (C) an aqueous organic high-molecular compound stable at a pH ≤ 7 on the surface of a substrate metallic material and forming a finish coating film through or without through a primer coating film on the surface treated film.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 3

【添付書類】

16 

刊行物 3

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-275642
(P2002-275642A)

(43) 公開日 平成14年3月25日 (2002.3.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	ページ* (参考)
C23C 22/07		C23C 22/07	4D075
B05D 1/38		B05D 1/38	Z 4F100
	7/14		J 4J038
B32B 15/06		B32B 15/06	G 4K028
C08D 5/00		C08D 5/00	Z 4K044

審査請求 未請求 請求項の数14 O.L. (全16頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-74919(P2001-74919)

(22) 出願日 平成13年3月15日 (2001.3.15)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町32番1号

(72) 発明者 山本 真人

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 春日 泰彦

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 阿久井 潤

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性に優れた塗装鋼板

(57) 【要約】

【課題】 クロム酸処理、リン酸塩処理に代わるクロムフリーの下地処理剤による防錆処理を施した耐食性に優れた塗装鋼板を提供すること。

【解決手段】 下地金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属非化水素酸及び金属非化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤による皮膜が形成され、該表面処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されてなる耐食性に優れた塗装鋼板。

(2)

特願2002-275642

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下地金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤による皮膜が形成され、該下地処理剤膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されてなる耐食性に優れた塗装鋼板。

【請求項2】 水性液(A)が、酸化チタンゾルの存在下で、加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低縮合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液(A-1)であることを特徴とする請求項1に記載の塗装鋼板。

【請求項3】 水性液(A)が、過酸化水素水中にチタン化合物を添加して製造されたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の塗装鋼板。

【請求項4】 加水分解性チタン化合物が、加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗装鋼板。

【請求項5】 加水分解性チタン化合物低縮合物が、加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーの低縮合物であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗装鋼板。

【請求項6】 加水分解性チタン化合物が、一般式T1(OR)_n、(式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1〜5のアルキル基を示す)であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の塗装鋼板。

【請求項7】 上記低縮合物が、縮合度2〜30であることを特徴とする請求項1、2又は5に記載の塗装鋼板。

【請求項8】 チタン化合物と過酸化水素水との混合割合が、チタン化合物10重量部に対して過酸化水素が0.1〜100重量部であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗装鋼板。

【請求項9】 化合物(B)が、リン酸、メタリン酸、縮合リン酸、縮合メタリン酸、リン酸塩、メタリン酸塩、縮合リン酸塩、縮合メタリン酸塩、ジルコニウム弗化水素酸、チタン弗化水素酸、珪弗化水素酸、ジルコニウム弗化塩、チタン弗化塩、珪弗化塩から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の塗装鋼板。

【請求項10】 化合物(B)の配合割合が、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して1〜400重量部であることを特徴とする請求項1又は9に記載の塗装鋼板。

【請求項11】 水性有機高分子化合物(C)が、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアルキレングリコール系樹脂、オレフィンカーボン酸系樹脂の少なくとも1種の樹脂から選ばれる水性有機高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の塗装鋼板。

【請求項12】 水性有機高分子化合物(C)の配合割合が、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して10〜2,000重量部であることを特徴とする請求項1又は11に記載の塗装鋼板。

【請求項13】 下地処理剤が、PH1〜7の水性液であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれか1項に記載の塗装鋼板。

【請求項14】 下地金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤を乾燥膜厚が0.001〜10μmとなるように塗布、乾燥させた後、該下地処理剤膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜を形成させる耐食性に優れた塗装鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 クロム酸処理、リン酸塩処理に代わるクロムフリーの下地処理剤による防錆処理を施した、耐食性に優れた塗装鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 従来、冷延鋼板、亜鉛めっき鋼板、アルミニウム鋼板等の金属基材への表面処理として、クロム酸塩処理及びリン酸亜鉛処理が一般に行われているが、クロムの毒性が問題になっている。クロム酸塩処理は、処理工程でのクロム酸塩とヒュームの揮散の問題、排水処理設備に多大の費用を要すること、さらには化成処理液からのクロム酸の抽出による問題などがある。また6価クロム化合物は、IARC(International Agency for Research on Cancer Review)を初めとして多くの公的機関が人体に対する発癌性物質に指定しており極めて有害な物質である。

【0003】 またリン酸亜鉛処理では、リン酸亜鉛処理後、通常、クロム酸によるリンス処理を行うためクロム処理の問題があるとともに、リン酸亜鉛処理剤中の反応促進剤、金属イオンなどの排水処理、被処理金属からの金属イオンの溶出によるスラッジ処理の問題がある。

【0004】 クロム酸塩処理やリン酸亜鉛処理以外の処理方法としては、(1)重クロム酸アルミニウムを含有する

(3)

特願2002-275642

3

水溶液で処理した後、150～550℃の温度で加熱する表面処理方法（特公昭53-28957号公報参照）、(2) タンニン酸を含有する水溶液で処理する方法（特開昭51-71233号公報参照）などが提案され、また、(3) 亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、イミダゾール、芳香族カルボン酸、界面活性剤等による処理方法もしくはこれらを組合せた処理方法が行われている。

【0005】しかしながら、(1)の方法は、この上に塗料を塗着する場合、塗料の密着性が十分でなく、また、(2)の方法は、耐食性が劣り、(3)の方法は、いずれも高温多湿の雰囲気暴露された場合の耐食性が劣るという問題がある。

【0006】また、膜厚数 μm 以下の薄膜の被膜を有する亜鉛系鋼板として、特開昭58-23474号公報、特開昭60-50179号公報、特開昭60-50180号公報などには、亜鉛系めっき鋼板を基材とし、これにクロメート被膜を形成し、さらにこの上に最上層として有機重合シリケート被膜を形成した防錆鋼板が知られており、このものは、加工性及び耐食性に優れた性能を有する。しかしながら、この防錆鋼板はクロメート被膜を有するため、前記したと同様にクロメートイオンによる安全衛生の問題があった。また、この防錆鋼板からクロメート被膜を除いた鋼板では、いまだ耐食性が十分ではない。

【0007】また、リン酸塩処理は皮膜形成に関与しなかったリン酸化合物がスラッジとして沈殿し、このスラッジを産業廃棄物として処理する必要があり、環境対策および廃棄処理コスト等の問題がある。

【0008】本発明の目的は、クロム酸処理、リン酸塩処理に代わるクロムフリーの下地処理剤による防錆処理を施した、耐食性に優れた塗装鋼板を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、金属用防錆剤として、特定のチタンを含む水性液、リン酸系化合物、金属酸化水素酸及び金属酸化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び水性有機高分子化合物を配合してなる下地処理剤を用いてなる塗装鋼板が上記目的を達成するものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】かくして本発明によれば、下地金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属酸化水素酸及び金属酸化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C) pH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤による皮膜が形成され、該下地処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されたものである耐食性に優れた塗

装鋼板が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の塗装鋼板は、下地金属材料の表面に、クロム酸処理又はリン酸塩処理の代わりに、特定の地下処理剤による下地処理皮膜を形成するとともに特徴があり、該下地処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜を形成することで耐食性に優れた塗装鋼板を得ることができる。

【0012】まず、上記地下処理剤について説明する。

【0013】地下処理剤

本発明に用いられる地下処理剤は、チタンを含む水性液(A)、リン酸系化合物、金属酸化水素酸及び金属酸化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)及び水性有機高分子化合物(C)を含有するものである。

【0014】チタンを含む水性液(A)

地下処理剤で使用されるチタンを含む水性液(A)は、加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液である。該水性液としては、上記したものであれば特に制限なしに従来から公知のものを適宜選択して使用することができる。

【0015】上記した加水分解性チタン化合物は、チタンに直接結合する加水分解性基を有するチタン化合物であって、水、水蒸気などの水分と反応することにより水酸化チタンを生成するものである。また、加水分解性チタン化合物において、チタンに結合する基の全てが加水分解性基であっても、もしくはその1部が加水分解された水酸基であってもどちらでも構わない。

【0016】加水分解性基としては、上記した様に水分と反応することにより水酸化チタンを生成するものであれば特に制限されないが、例えば、低級アルコキシル基やチタンと塩を形成する基（例えば、ハロゲン原子（塩素等）、水素原子、硫酸イオン等）が挙げられる。

【0017】加水分解性基として低級アルコキシル基を含有する加水分解性チタン化合物としては、特に一般式 $\text{T}(\text{OR})_n$ （式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1～5のアルキル基を示す）のテトラアルコキシチタンが好ましい。炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

【0018】また、加水分解性基としてチタンと塩を形成する基を有する加水分解性チタン化合物としては、塩化チタン、硫酸チタン等が代表的なものとして挙げられる。

【0019】加水分解性チタン化合物低縮合物は、上記した加水分解性チタン化合物同士の低縮合物である。該低縮合物は、チタンに結合する基の全てが加水分解性基であっても、もしくはその1部が加水分解された水酸基

50

(4)

特開2002-275642

5

であってどちらでも構わない。

【0020】また、塩化チタンや硫酸チタン等の水溶液とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ溶液との反応により得られるオルトチタン酸（水酸化チタンゲル）も低縮合物として使用できる。

【0021】上記した加水分解性チタン化合物低縮合物又は水酸化チタン低縮合物における縮合度は、2〜30の化合物が使用可能で、特に縮合度2〜10の範囲内のものを使用することが好ましい水性液（A）としては、上記したチタン化合物と過酸化水素水とを反応させることにより得られるチタンを含む水性液であれば、従来から公知のものを特に制限なしに使用することができる。具体的には下記のものを用いることができる。

【0022】①含水酸化チタンのゲルあるいはゾルに過酸化水素水を添加して得られるチタニルイオン過酸化水素錯体あるいはチタン酸（ペルオキシチタン水和物）水溶液（特開63-35419号及び特開平1-224220号公報参照）。

【0023】②塩化チタンや硫酸チタン水溶液と塩基性溶液から製造した水酸化チタンゲルに過酸化水素水を用い、合成することで得られるチタニア膜形成用液体（特開9-71318号及び特開平10-67516号公報参照）。

【0024】また、上記したチタニア膜形成用液体において、チタンと塩を形成する基を有する塩化チタンや硫酸チタン水溶液とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ溶液とを反応させることによりオルトチタン酸と呼ばれる水酸化チタンゲルを沈殿させる。次いで水を用いたデカンテーションによって水酸化チタンゲルを分離し、良く水洗し、さらに過酸化水素水を加え、余分な過酸化水素を分解除去することにより、黄色透明粘性液体を得ることができる。

【0025】上記、沈殿した該オルトチタン酸はOH同志の重合や水素結合によって高分子化したゲル状態にあり、このままではチタンを含む水性液としては使用できない。このゲルに過酸化水素水を添加するとOHの一部が過酸化状態になりペルオキシチタン酸イオンとして溶解、あるいは、高分子鎖が低分子に分解された一種のゾル状態になり、余分な過酸化水素は水と酸素になって分解し、無視膜形成用のチタンを含む水性液として使用できるようになる。

【0026】このゾルはチタン原子以外に酸素原子と水素原子しか含まないので、乾燥や焼成によって酸化チタンに変化する場合、水と酸素しか発生しないため、ゾルゲル法や硫酸塩等の熱分解に必要な酸素成分やハロゲン成分の除去が必要でなく、従来より低温でも比較的密度の高い結晶性の酸化チタン膜を作成することができる。

【0027】③塩化チタンや硫酸チタンの無機チタン化合物水溶液に過酸化水素を加えてペルオキシチタン水和物を形成させ、これに塩基性物質を添加して得られた溶液を放置もしくは加熱することによってペルオキシチタ

6

ン水和物重合体の沈殿物を形成させた後、少なくともチタン含有原料溶液に由来する水以外の溶解成分を除去し、さらに過酸化水素を作用させて得られるチタン酸化物形成用溶液（特開2000-247638号及び特開2000-247639号公報参照）。

【0028】本発明で使用する水性液（A）は、上記公知の方法で得られるチタンを含む水性液を用いることができるが、さらに、過酸化水素水中にチタン化合物を添加して製造する方法により得られるチタンを含む水性液を用いることができる。該チタン化合物としては、前記一般式T1(OR)_n（式中、Rは同一もしくは異なる炭素数1〜5のアルキル基を示す）で表される加水分解して水酸基になる基を含有する加水分解性チタン化合物やその加水分解性チタン化合物低縮合物を使用することが好ましい。

【0029】加水分解性チタン化合物及び／又はその低縮合物（以下、これらのものを単に「加水分解性チタン化合物a」と略す）と過酸化水素水との混合割合は、加水分解性チタン化合物a 10重量部に対して過酸化水素換算で0.1〜100重量部、特に1〜20重量部の範囲内が好ましい。過酸化水素換算で0.1重量部未満になるとキレート形成が十分でなく白濁沈殿してしまう。一方、100重量部を超えると未反応の過酸化水素が残存し易く貯蔵中に危険な活性酸素を放出するので好ましくない。

【0030】過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に限定されないが3〜30重量%の範囲内であることが取り扱いやすさ、塗装作業性に関係する生成物の固形分の点で好ましい。

【0031】また、加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液（A）は、加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応温度1〜70℃の範囲内で10分〜20時間反応させることにより製造できる。

【0032】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液（A）は、加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水とを反応させることにより、加水分解性チタン化合物が水で加水分解されて水酸基含有チタン化合物を生成し、次いで過酸化水素が生成した水酸基含有チタン化合物に配位するものと推察され、この加水分解反応及び過酸化水素による配位が同時近くに起こることにより得られたものであり、室温域で安定性が極めて高く長期の保存に耐えるキレート液を生成する。従来の製法で用いられる水酸化チタンゲルはT1-O-T1結合により部分的に三次元化しており、このゲルと過酸化水素水を反応させた物とは組成、安定性に限り本質的に異なる。

【0033】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液（A）を80℃以上で加熱処理あるいはオートクレープ処理を行うと結晶化した酸化チタンの超微粒子を含む酸化チタン分散液が得られる。80℃未満では十分に酸化チタンの結晶化が進まない。このようにして製造さ

50

7

れた酸化チタン分散液は、酸化チタン超微粒子の粒子径が10nm以下、好ましくは1nm〜5nmの範囲である。また、該分散液の外観は半透明状のものである。該粒子径が10nmより大きくなると遮光性が低下(1μm以上でワレを生じる)するので好ましくない。この分散液も同様に使用することができる。

【0034】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液(A)は、鋼板材料に塗布乾燥、または低温で加熱処理することにより、それ自体で付着性に優れた緻密な酸化チタン膜を形成できる。

【0035】加熱処理温度としては、例えば200℃以下、特に150℃以下の温度で酸化チタン膜を形成することが好ましい。

【0036】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液(A)は、上記した温度により水酸基を若干含む非晶質(アモルファス)の酸化チタン膜を形成する。

【0037】また、80℃以上の加熱処理をした酸化チタン分散液は塗布するだけで結晶性の酸化チタン膜が形成できるため、加熱処理をできない材料のコーティング材として有用である。

【0038】本発明において、水性液(A)として、さらに、酸化チタンゾルの存在下で、上記と同様の加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低縮合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液(以下、「水性液(A-1)」と略す)を使用することができる。加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低縮合物(加水分解性チタン化合物a)としては、上記した一般式T1(OR)

、(式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1〜5のアルキル基を示す)で表される加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーやその加水分解性チタン化合物低縮合物を使用することが好ましい。

【0039】上記した酸化チタンゾルは、無定型チタニア、アナターズ型チタニア微粒子が水(必要に応じて、例えば、アルコール系、アルコールエーテル系等の水性有機溶剤を含有しても構わない)に分散したゾルである。

【0040】上記した酸化チタンゾルとしては従来から公知のものを使用することができる。該酸化チタンゾルとしては、例えば、(1)硫酸チタンや硫酸チタニルなどの含チタン溶液を加水分解して得られるもの、(2)チタンアルコキシド等の有機チタン化合物を加水分解して得られるもの、(3)四塩化チタン等のハロゲン化チタン溶液を加水分解又は中和して得られるもの等の酸化チタン凝集物を水に分散した無定型チタニアゾルや硫酸化チタン凝集物を焼成してアナターズ型チタン微粒子としこのものを水に分散したものを使用することができる。無定形チタニアの焼成は少なくともアナターゼの結晶化温度以上の温度、例えば、400℃〜500℃以上の温度で焼成すれば、無定形チタニアをアナターゼ型チ

(5)

特願2002-275642

8

タニアに変換させることができる。該酸化チタンの水性ゾルとして、例えば、TKS-201(テイカ(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形、平均粒子径6nm)、TA-15(日産化学(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形)、STS-11(石原産業(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形)等が挙げられる。

【0041】加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水とを反応させるために使用する際の上記酸化チタンゾルとチタン過酸化水素反応物との重量比率は1/99〜99/1、好ましくは約10/90〜90/10範囲である。重量比率が1/99未満になると安定性、光反応性等酸化チタンゾルを添加した効果が見られず、99/1を越えると油膜性が劣るので好ましくない。

【0042】加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水との混合割合は、加水分解性チタン化合物a10重量部に対して過酸化水素水で0.1〜100重量部、特に1〜20重量部の範囲内が好ましい。過酸化水素水で0.1重量部未満になるとキレート形成が十分でなく白濁化してしまう。一方、100重量部を超えると未反応の過酸化水素が残存し易く貯蔵中に危険な活性酸素を放出するので好ましくない。

【0043】過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に限定されないが3〜30重量%の範囲内であることが取り扱いやすさ、塗装作業性に関係する生成液の固形分の点で好ましい。

【0044】また、水性液(A-1)は、酸化チタンゾルの存在下で加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応温度1〜70℃の範囲内で10分〜20時間反応させることにより製造できる。

【0045】水性液(A-1)は、加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応させることにより、加水分解性チタン化合物aが水で加水分解されて水酸基含有チタン化合物を生成し、次いで過酸化水素が生成した水酸基含有チタン化合物に配位するものと推察され、この加水分解反応及び過酸化水素による配位が同時近くに起こることにより得られたものであり、室温域で安定性が極めて高く長期の保存に耐えるキレート液を生成する。従来の製法で用いられる水酸化チタンゾルはT1-O-T1結合により部分的に三次元化しており、このゾルと過酸化水素水を反応させた物とは組成、安定性に随って本質的に異なる。また、酸化チタンゾルを使用することにより、合成時に一部縮合反応が起きて増粘するのを防ぐようになる。その理由は縮合反応物が酸化チタンゾルの表面に吸着され、溶液状態で高分子化を防ぐためと考えられる。

【0046】また、チタンを含む水性液(A-1)を80℃以上で加熱処理あるいはオートクレーブ処理を行うと結晶化した酸化チタンの超微粒子を含む酸化チタン分散液が得られる。80℃未満では十分に酸化チタンの結晶化が進まない。このようにして製造された酸化チタン

50

9

分散液は、酸化チタン超微粒子の粒子径が10nm以下、好ましくは1nm~6nmの範囲である。また、該分散液の外観は半透明状のものである。該粒子径が10nmより大きくなると透明性が低下(1μm以上でワレを生じる)するので好ましくない。この分散液も同様地使用することができる。

【0047】チタンを含む水性液(A-1)は、鋼板材料に塗布乾燥、または低温で加熱処理することにより、それ自体で付着性に優れた緻密な酸化チタン膜を形成できる。

【0048】加熱処理温度としては、例えば200℃以下、特に150℃以下の温度で酸化チタン膜を形成することが好ましい。

【0049】チタンを含む水性液(A-1)は、上記した温度により水酸基を若干含むアナターズ型の酸化チタン膜を形成する。

【0050】本発明の水性液(A)としては、中でも加水分解性チタン化合物aを使用した上記水性液や水性液(A-1)が貯蔵安定性、耐食性などに優れた性能を有するのでこのものを使用することが好ましい。

【0051】上記チタンを含む水性液(A)には、他の顔料やゾルを必要に応じて添加分散する事も出来る。添加物としては、市販されている酸化チタンゾル、酸化チタン粉末等、マイカ、タルク、シリカ、バリタ、クレー等が一例として挙げることができる。

【0052】化合物(B)

下地処理剤(B)成分である化合物は、リン酸系化合物、金属非水素酸及び金属非水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物である。

【0053】上記リン酸系化合物としては、例えば、亜リン酸、強リン酸、三リン酸、次亜リン酸、次リン酸、トリメタリン酸、二亜リン酸、二リン酸、ピロリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、メタリン酸、リン酸(オルトリン酸)、及びリン酸誘導体等のモノリン酸類及びこれらの塩類、トリポリリン酸、テトラリン酸、ヘキサリン酸、及び縮合リン酸誘導体等の縮合リン酸及びこれらの塩類等が挙げられる。これらの化合物は1種もしくは2種以上組合せて使用することができる。また、上記した塩を形成するアルカリ化合物としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の有機又は無機アルカリ化合物が挙げられる。さらに、リン酸系化合物として水に溶解性のあるものを使用することが好ましい。

【0054】リン酸系化合物としては、特に、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラリン酸ナトリウム、メタリン酸、メタリン酸アンモニウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムなどが、塗布剤の貯蔵安定性又は塗膜の防錆性に優れた効果を発揮することから、このものを使用することが好ましい。

【0055】本発明において、上記したチタンを含む水

(6)

特開2002-275642

10

性液(A)とリン酸系化合物との配合物は、該リン酸系化合物に結合する酸性リン酸基イオンがチタンイオンに配位することにより両者間で錯体構造を形成していると考えられる。

【0056】また、このような反応は両者の成分を単に混合することにより容易に反応を行うことができ、例えば、常温(20℃)で約5分間~約1時間放置することにより、また混合物を強制的に過熱する場合には、例えば、約30~約70℃で約1分間~約30分間加熱することができる。

【0057】上記、金属非水素酸及び金属非水素酸塩としては、例えば、ジルコニウム非水素酸、チタン非水素酸、珪非水素酸、ジルコニウム非水素酸、チタン非水素酸、珪非水素酸などを挙げることができる。金属非水素酸の塩を形成するものとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等が挙げられるが、中でもカリウム、ナトリウムが好ましく、具体例として、ジルコニウム非水素酸カリウム、チタン非水素酸カリウム、珪非水素酸ナトリウム、珪非水素酸カリウムなどが挙げられる。

【0058】リン酸系化合物、金属非水素酸及び金属非水素酸塩は1種又は2種以上混合して用いることができ、化合物(B)の配合割合は、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して、1~400重量部、特に10~200重量部の範囲内が好ましい。

【0059】水性有機高分子化合物(C)

下地処理剤は、上記した成分以外に水性有機高分子化合物(C)が配合される。水性有機高分子化合物(C)はPH7以下で水に溶解もしくは分散した有機成分が凝集して沈降したり、また増粘やゲル化の異常を生じる恐れのない有機高分子化合物(C)自体の水性液の安定性に優れたものであれば従来から公知のものを使用することができる。

【0060】水性有機高分子化合物(C)は、水溶性、水分散性またはエマルジョン性の形態を有するものを使用することができる。有機高分子化合物を水に水溶性、分散性、エマルジョン化させる方法としては、従来から公知の方法を使用して行うことができる。具体的には、有機高分子化合物として、単独で水溶性や水分散性できる官能基(例えば、水酸基、カルボキシル基、アミノ(イミノ)基、スルフィド基、ホスフィン基などの少なくとも1種)を含有するもの及び必要に応じてそれらの官能基の一部又は全部を、酸性樹脂(カルボキシル基含有樹脂等)であればエタノールアミン、トリエチルアミン等のアミン化合物；アンモニア水；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物で中和したもの、また塩基性樹脂(アミノ基含有樹脂等)であれば、酢酸、乳酸等の脂性酸；リン酸等の鉱酸で中和したものなどを使用することができる。

【0061】かかる水性有機高分子化合物(C)として

50

11

は、例えば、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、オレフィン-カルボン酸系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリオキシアルキレン鎖を有する樹脂、ポリビニルアルコール、ポリグリセリン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどが挙げられる。

【0062】上記エポキシ系樹脂としては、エポキシ樹脂にアミンを付加してなるカチオン系エポキシ樹脂；アクリル変性、ウレタン変性等の変性エポキシ樹脂などが好適に使用できる。カチオン系エポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ化合物と、1級モノもしくはポリアミン、2級モノもしくはポリアミン、1、2級混合ポリアミンなどとの付加物（例えば米国特許第3984299号明細書参照）；エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有する2級モノまたはポリアミンとの付加物（例えば米国特許第4017438号明細書参照）；エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシル化合物とのエーテル化反応生成物（例えば特開昭59-43013号公報参照）などがあげられる。

【0063】上記エポキシ化合物は、数平均分子量が400~4,000、特に800~2,000の範囲内にあり、かつエポキシ当量が190~2,000、特に400~1,000の範囲内にあるものが適している。そのようなエポキシ化合物は、例えば、ポリフェノール化合物とエピクロールヒドリンとの反応によって得ることができ、ポリフェノール化合物としては、例えば、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-2、2-プロパン、4、4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1、1-エタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1、1-イソブタン、ビス（4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル）-2、2-プロパン、ビス（2-ヒドロキシナフチル）メタン、1、5-ジヒドロキシナフタレン、ビス（2，4-ジヒドロキシフェニル）メタン、テトラ（4-ヒドロキシフェニル）-1，1，2，2-エタン、4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどがあげられる。

【0064】上記フェノール系樹脂としては、フェノール成分とホルムアルデヒド類とを反応触媒の存在下で加熱して付加、縮合させて得られる高分子化合物を水溶化したものを好適に使用することができる。出発原料である上記フェノール成分としては、2官能性フェノール化合物、3官能性フェノール化合物、4官能性以上のフェノール化合物などを使用することができ、例えば、2官能性フェノール化合物として、o-クレゾール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-エチルフェノール、2，3-キシレノール、2，5-キシレノールなど、3官能性フェノール化合物として、フェノール、m-クレゾール、m-エチルフェノール、3，5-

(7)

特開2002-275642

12

キシレノール、m-メトキシフェノールなど、4官能性フェノール化合物として、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどを挙げるができる。これらのフェノール化合物は1種で、又は2種以上混合して使用することができる。

【0065】上記アクリル系樹脂としては、例えば、カルボキシル基、アミノ基、水酸基などの親水性の基を持ったモノマーの単量重合体又は共重合体、親水性の基を持ったモノマーとその他共重合可能なモノマーとの共重合体などが挙げられる。これらは、乳重合、懸濁重合又は溶液重合し、必要に応じて、中和、水性化した樹脂または該樹脂を変性して得られる樹脂である。

【0066】上記カルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸などを挙げるができる。

【0067】含窒素モノマーとしては、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-tert-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどの含窒素アルキル（メタ）アクリレート；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド等の重合性アミド類；2-ビニルピリジン、1-ビニル-2-ピリドン、4-ビニルピリジンなどの芳香族含窒素モノマー、アクリルアミンなどが挙げられる。

【0068】水酸基含有モノマーとして、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2，3-ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート及びポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物；上記多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物にε-カプロラク톤を開環重合した化合物などが挙げられる。

【0069】その他モノマーとして、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、イステアリル（メタ）アクリ

20

30

40

50

(8)

特願2002-275642

13

レート等の炭素数1~24のアルキル(メタ)アクリレート:スチレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。これらの化合物は、1種で、又は2種以上を組合せて使用することができる。本発明において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート又はメタアクリレートを意味する。

【0070】上記ウレタン系樹脂としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールとジイソシアネートからなるポリウレタンを必要に応じてジオール、ジアミン等のような2個以上の活性水素を持つ低分子量化合物である鎖伸長剤の存在下で鎖伸長し、水中に安定に分散もしくは溶解させたものを好適に使用でき、公知のものを広く使用できる(例えば特公開42-24192号、特公開42-24194号、特公開42-5118号、特公開49-986号、特公開49-33104号、特公開50-15027号、特公開53-29175号公報参照)。ポリウレタン樹脂を水中に安定に分散もしくは溶解させる方法としては、例えば下記の方法が利用できる。

【0071】(1) ポリウレタンポリマーの側鎖又は末端に水酸基、アミノ基、カルボキシル基等のイオン性基を導入することにより親水性を付与し、自己乳化により水中に分散又は溶解する方法。

【0072】(2) 反応の完結したポリウレタンポリマー又は末端イソシアネート基をオキシム、アルコール、フェノール、メルカプタン、アミン、重亜硫酸ソーダ等のブロック剤でブロックしたポリウレタンポリマーを乳化剤と機械的剪断力を用いて強制的に水中に分散する方法。さらに末端イソシアネート基を持つウレタンポリマーを水/乳化剤/鎖伸長剤と混合し機械的剪断力を用いて分散化と高分子量化を同時に行う方法。

【0073】(3) ポリウレタン主原料のポリオールとしてポリエチレングリコールのごとき水溶性ポリオールを使用し、水に可溶なポリウレタンとして水中に分散又は溶解する方法。

【0074】上記ポリウレタン系樹脂には、前述の分散又は溶解方法については単一方法に限定されるものでなく、各々の方法によって得られた混合物も使用できる。

【0075】上記ポリウレタン系樹脂の合成に使用できるジイソシアネートとしては、芳香族、脂環族及び脂肪族のジイソシアネートが挙げられ、具体的にはヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1,3-(ジイソシアナトメチル)シクロヘキサノン、1,4-(ジイソシアナトメチル)シクロヘキサノン、4,4'-ジイソシアナトシクロヘキサノン、4,4'-メチレンジス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-

14

トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、2,4-ナフタレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート等が挙げられる。これらのうち2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが特に好ましい。

【0076】上記ポリウレタン系樹脂の市販品としては、ハイドランHW-330、同HW-340、同HW-350(いずれも大日本インキ化学工業(株)製)、スーパーフレックス100、同150、同F-3438D(いずれも第一工業製薬(株)製)などを挙げることができる。

【0077】上記ポリビニルアルコール樹脂としては、ケン化度87%以上のポリビニルアルコールであることが好ましく、なかでもケン化度98%以上の、いわゆる完全ケン化ポリビニルアルコールであることが特に好ましく、また数平均分子量が3,000~100,000の範囲にあることが好適である。

【0078】上記ポリオキシアルキレン鎖を有する樹脂としては、ポリオキシエチレン鎖又はポリオキシプロピレン鎖を有するものが好適に使用でき、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、上記ポリオキシエチレン鎖と上記ポリオキシプロピレン鎖とがブロック状に結合したブロック化ポリオキシアルキレングリコールなどを挙げることができる。

【0079】上記オレフィン-カルボン酸系樹脂としては、エチレン、プロピレン等のオレフィンと重合性不飽和カルボン酸との共重合体①、及び該共重合体の分散液に重合性不飽和化合物を加えて乳化重合しさらに粒子内架橋してなる樹脂②の2種から選ばれる少なくとも1種の水分散性又は水溶性樹脂を使用できる。

【0080】上記共重合体①は、オレフィンと(メタ)アクリル酸やマレイン酸等の不飽和カルボン酸との1種又は2種以上との共重合体である。該共重合体①においては、該不飽和カルボン酸の含有量が3~60重量%、好ましくは5~40重量%の範囲内であることが適当であり、共重合体中の酸基を塩基性物質で中和することにより水に分散できる。

【0081】上記樹脂②は、共重合体①の水分散液に、重合性不飽和化合物を加えて乳化重合し、さらに粒子内架橋してなる架橋樹脂である。該重合性不飽和化合物としては、例えば前記水分散性又は水溶性のアクリル系樹脂の説明で列挙したビニルモノマー類等が挙げられ、1種又は2種以上を適宜選択して使用できる。

【0082】水性有機高分子化合物(C)の配合割合は、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に對して10~2,000重量部、特に100~1,000

50

15

0質量部の範囲内が液の安定性、防食性などの点から好ましい。

【0083】下地処理剤は、中性もしくは酸性領域で安定な液体となるので、特にPH1〜7、特に1〜5の範囲が好ましい。

【0084】下地処理剤には、必要に応じて、例えば、上記した成分以外に、増粘剤、界面活性剤、防菌剤、防錆剤（タンニン酸、フィチン酸、ペンソトリアゾールなど）、着色剤、体質顔料、防錆顔料などの顔料類などを含有することができる。

【0085】また、下地処理剤には、必要に応じて、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール系、プロピレングリコール系等の親水性溶剤で希釈して使用することができる。

【0086】次に、本発明の塗装鋼板について詳細に説明する。

【0087】塗装鋼板

本発明の塗装鋼板に用いられる下地金属材料としては、特に制限されるものではなく、例えば、冷延鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、鉄-亜鉛合金めっき鋼板、ニッケル-亜鉛合金めっき鋼板、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板（例えば、「ガルバリウム」、「ガルファン」という商品名で販売されている合金めっき鋼板）、アルミニウムめっき鋼板、アルミニウム板などを挙げることができる。また、下地金属材料としては通常無処理のものが適しているが、クロム酸処理、リン酸亜鉛処理、複合酸化物処理などの化成処理を施したものに使用しても特に問題はない。

【0088】上記下地金属材料の表面に前記下地処理剤を塗布、乾燥させて表面処理皮膜が形成される。

【0089】下地処理剤は、下地金属材料（組み立てられたものであっても構わない）上に、それ自体既知の塗装方法、例えば、浸漬塗装、シャワー塗装、スプレー塗装、ロール塗装、電着塗装などによって塗装することができる。下地処理剤の乾燥条件は、通常、素材到達最高温度が約60〜250℃となる条件で約2秒から約30分間乾燥させることが好適である。

【0090】また、下地処理剤の乾燥被膜厚としては通常、0.001〜10μm、特に0.1〜3μmの範囲が好ましい。0.001μm未満になると、耐食性、耐水性などの性能が劣り、一方10μmを超えると、表面処理皮膜が割れたり加工性が低下したりするので好ましくない。

【0091】上記表面処理皮膜上に下塗り塗膜を介して、又は介さずに上塗り塗膜が被覆される。下塗り塗料、上塗り塗料の種類による制限は特になく、目的に応じて適宜選定すればよい。例えば、塗料組成物は、その形態から溶剤型塗料、水性型塗料、粉体型塗料などに、その硬化方式から焼付け硬化型塗料、光硬化型塗料、常

(9)

特願2002-275642

16

られる塗膜の外観から、着色塗料、メタリック塗料、クリヤー塗料などに分類できるがいずれも使用することができる。

【0092】上塗り塗膜は、1コート1ベーク型であってもよいが、2コート1ベーク、2コート2ベーク、3コート1ベーク等既知の方法が利用でき、下塗り塗膜の上に中塗り塗膜を介して上塗り塗膜を形成してもよい。

【0093】さらに、通常的美観を目的とした上塗り塗料以外に、潤滑性、耐指紋性など機能性を有する有機被覆剤を上塗りとして塗布することもできる。

【0094】塗装鋼板の用途は、建材用、家電用、自動車用、缶用など従来塗装鋼板を使用している用途には、特に制限なく使用でき、下塗り塗料、上塗り塗料の塗装はその用途、被塗物の形状などによって適宜選定すればよい。例えば、成形されたものに塗装する場合には、スプレー、ハケ、電着等が適しており、また、プレコート塗装鋼板等板状のものに塗装する場合には、ロール塗装、カーテンフロー塗装などが好適に用いられる。

【0095】

【発明の効果】本発明は、上記した構成を有することから以下の効果を生じると考えられる。

【0096】本発明において、上記した構成を有する下地処理剤を、例えば鋼板等の金属基材に塗装、加熱して下地処理被膜を形成することにより、下地処理剤を構成する(B)成分であるリン酸系化合物、金属非化水素酸、金属非化水素酸塩などは金属のエッチング剤として作用し、一方、チタンを含む水性液(A)と水性有機高分子化合物(C)とにより、素材との密着性に優れ、膜透過性、水蒸気透過性の小さい皮膜が形成されるものと推測され、極めて高い防食性および耐久性を持つ塗装鋼板が得られる。

【0097】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を意味する。本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

【0098】チタン系水性液の製造

製造例1

四塩化チタン60%溶液5ccを蒸留水で500ccとした溶液にアンモニア水(1:9)を滴下し、水酸化チタンを沈殿させた。蒸留水で洗浄後、過酸化水素水30%溶液を10cc加えかき混ぜ、チタンを含む黄色半透明の粘性のある固形分2%のチタン系水性液(A1)を得た。

【0099】製造例2

テトラメチルプロポキシチタン10部と1-メチル-2-プロパノール10部の混合物を30%過酸化水素水10部と脱イオン水100部の混合物中に20℃で1時間かけて攪拌しながら滴下した。その後25℃で2時間熟成し黄色透明の少し粘性のある固形分2%のチタン系水性液(A

50

(10)

特開2002-275642

17

2)を得た。

【0100】製造例3

チタン系水性液(A2)の製造例のテトラiso-プロポキシチタンの代わりにテトラn-ブトキシチタンを使用して同様の製造条件で固形分2%のチタン系水性液(A3)を得た。

【0101】製造例4

チタン系水性液(A2)の製造例のテトラiso-プロポキシチタンの代わりにテトラiso-プロポキシチタンの3量体を使用して同様の製造条件で固形分2%のチタン系水性液(A4)を得た。

【0102】製造例5

チタン系水性液(A2)の製造例において過酸化水素水を3倍量用い50℃で1時間かけて滴下しさらに60℃で3時間熱成し固形分2%のチタン系水性液(A5)を得た。

【0103】製造例6

チタン系水性液(A3)を95℃で6時間加熱処理し、白黄色の半透明な固形分2%のチタン系水性液(A6)を得た。

【0104】製造例7

テトラiso-プロポキシチタン10部とiso-プロパノール10部の混合物を、TKS-203(テイカ(株)製、酸化チタンゾル)を5部(固形分)、30%過酸化水素水10部、脱イオン水100部の混合物中に10℃で1時間かけて攪拌しながら滴下した。その後10℃で24時間熱成し黄色透明の少し粘性のある固形分2%のチタン系水性液(A7)を得た。

【0105】アクリル樹脂の製造

製造例8

温度計、攪拌機、冷却器、滴下ロータを備えた1Lの四ツ口フラスコに、イソプロピルアルコール180部を入れ、窒素置換の後、フラスコ内の温度を85℃に調整し、エチルアクリレート140部、メチルメタクリレート68部、スチレン15部、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド15部、2-ヒドロキシエチルアクリレート38部及びアクリル酸24部よりなる単量体混合物

18

を、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルワレロニトリル)6部よりなる触媒とともに約2時間を要して滴下する。滴下終了後同温度で、さらに5時間反応を続ける。重合率がほぼ100%、固形分約63%、酸価約67の無色透明な樹脂溶液が得られる。この樹脂溶液500部に対してジメチルアミノエタノール108部を混合し、加水後十分に攪拌することによって固形分30%のアクリル樹脂水分散液(C1)を得た。

【0106】アミン変性エポキシ樹脂の製造

製造例9

攪拌装置、還流冷却器、温度計、液体滴下装置を備えた反応装置に、エポコート1009レジン(シェル化学社製エポキシ樹脂;分子量3,750)1,880g(0.5モル)とメチルイソブチルケトン/キシレン=1/1(重量比)の混合溶媒1,000gを加えた後、攪拌加熱し、均一に溶解した。その後70℃まで冷却し、液体滴下装置に分取したジ(n-プロパノール)アミン70gを30分間を要して滴下した。この間、反応温度を70℃に保持した。滴下終了後120℃で2時間保持し、反応を完結させることにより、固形分66%のアミン変性エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂1,000gに対して88%の觸媒35部を混合し、加水後十分に攪拌することによって、固形分30%のアミン変性エポキシ樹脂水分散液(C2)を得た。

【0107】下地処理剤の製造

下地処理剤S1(実施例用)

2%チタン系水性液(A1)50部、20%ジルコニウム希化水素酸5部、30%アクリル樹脂水分散液(C1)10部及び脱イオン水35部を配合して下地処理剤S1を得た。

【0108】下地処理剤S2-S11(実施例用)及び下地処理剤H1-H3(比較例用)表1に示す配合以外は上記下地処理剤S1の製造例と同様にして各下地処理剤を得た。

【0109】

【表1】

30

(11)

特開2002-275642

19

20

表1(下地処理剤の製造例)

下地処理剤No.	組成割合										比較例		
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	H1	H2
(A) 23722系水性塗料(A1)	30	30	30	30	30							30	
23722系水性塗料(A2)						30							30
23722系水性塗料(A3)							30						30
23722系水性塗料(A4)								30					30
23722系水性塗料(A5)									30				30
23722系水性塗料(A6)										30			30
23722系水性塗料(A7)											30		30
(B) 2082エポキシ樹脂系塗料	5				35	10			5	10			5
4087エポキシ樹脂系塗料		15					20						5
4087エポキシ樹脂系塗料			25					5					5
1084エポキシ樹脂系塗料				10									5
(C) 2087エポキシ樹脂系塗料(G1)	10				20				30			30	
2087エポキシ樹脂系塗料(G2)		15				25				20			30
2087エポキシ樹脂系塗料(G3)			10				20						30
2087エポキシ樹脂系塗料(G4)				25				25					30
2087エポキシ樹脂系塗料(G5)					25				25				30
2087エポキシ樹脂系塗料(G6)						25				25			30
2087エポキシ樹脂系塗料(G7)							25				25		30
2087エポキシ樹脂系塗料(G8)								25				25	30
2087エポキシ樹脂系塗料(G9)									25				30
2087エポキシ樹脂系塗料(G10)										25			30
2087エポキシ樹脂系塗料(G11)											25		30
2087エポキシ樹脂系塗料(G12)												25	30
2087エポキシ樹脂系塗料(G13)													25
2087エポキシ樹脂系塗料(G14)													

(S1)オキシエポキシ樹脂系塗料、硬化剤ニリジン樹脂、固形分90%
(S2)オキシエポキシ樹脂系塗料、硬化剤ニリジン樹脂、固形分90%
(S3)オキシエポキシ樹脂系塗料、硬化剤ニリジン樹脂、固形分90%
(S4)オキシエポキシ樹脂系塗料、硬化剤ニリジン樹脂、固形分90%
(S5)オキシエポキシ樹脂系塗料、硬化剤ニリジン樹脂、固形分90%
(S6)オキシエポキシ樹脂系塗料、硬化剤ニリジン樹脂、固形分90%
(S7)オキシエポキシ樹脂系塗料、硬化剤ニリジン樹脂、固形分90%
(S8)オキシエポキシ樹脂系塗料、硬化剤ニリジン樹脂、固形分90%
(S9)オキシエポキシ樹脂系塗料、硬化剤ニリジン樹脂、固形分90%
(S10)オキシエポキシ樹脂系塗料、硬化剤ニリジン樹脂、固形分90%
(S11)オキシエポキシ樹脂系塗料、硬化剤ニリジン樹脂、固形分90%
(H1)オキシエポキシ樹脂系塗料、硬化剤ニリジン樹脂、固形分90%
(H2)オキシエポキシ樹脂系塗料、硬化剤ニリジン樹脂、固形分90%

【0110】試験塗板の作成

塗板方法(1)

実施例1~11及び比較例1~3

板厚0.8mm、片面のめっき付着量 $20\text{g}/\text{m}^2$ の電
気亜めっき鋼板を脱脂洗浄後、その上に上記表1に示
す下地処理剤を乾燥膜厚が $0.3\mu\text{m}$ となるように塗装
し、15秒間でPMT(鋼板の最高到達温度)が 100°C
でとなる条件で焼き付けて各試験塗板を作成した。ついで得られた各処理板上に、コスマー2050(関西ペ
イント(株)製、商品名、アクリル/シリカ複合化樹脂
液)を乾燥膜厚が $3\mu\text{m}$ となるよう塗装し、20秒間で
PMT 120°C になる条件で焼き付けて各試験塗板を作成
した。

【0111】得られた各試験塗板に耐食性及び上層塗膜
の密着性の試験を行った。その試験結果を後記表2に示
す。試験は下記の試験方法に従って行った。

【0112】耐食性：試験塗板の端面及び裏面をシ
ールした試験塗板に、JIS 22371に規定する塩
水噴霧試験を240時間まで行い、120時間経過時及
び240時間経過時における塗膜面の腐蝕の程度を下記基
準により評価した。

- a：白錆の発生が認められない、
- b：白錆の発生程度が塗膜面積の5%未満、
- c：白錆の発生程度が塗膜面積の5%以上で10%未

満、

d：白錆の発生程度が塗膜面積の10%以上で50%未
満、

e：白錆の発生程度が塗膜面積の50%以上。

【0113】上層塗膜の密着性：試験塗板にアミラック
#1000ホワイト(関西ペイント(株)製、熱硬化型
アルキド樹脂塗料、白色)を乾燥膜厚が $30\mu\text{m}$ となる
ように塗装し、 130°C で20分間焼き付けて上層塗装
板-1を得た。また別に、試験塗板にマジクロン#10
00ホワイト(関西ペイント(株)製、熱硬化型アクリ
ル樹脂塗料、白色)を乾燥膜厚が $30\mu\text{m}$ となるように
塗装し、 150°C で20分間焼き付けて上層塗装板-2
を得た。得られた上層塗装板-1及び上層塗装板-2に
ついて、塗膜面にナイフにて基地に達する縦横各1本
の傷を基準目状に入れて1mm角のマスキングを100個作
成した。この基準目部にセロハン粘着テープを密着させ
て同時にテープを剥がした際の上層塗膜の剥離程度を下
記基準により評価した。

- a：上層塗膜の剥離が全く認められない、
- b：上層塗膜の剥離が1~2個認められる、
- c：上層塗膜の剥離が3~10個認められる、
- d：上層塗膜の剥離が10個以上認められる。

【0114】

【表2】

(12)

特開2002-275642

表2

	No	試験方法(1)			
		耐食性		上層塗膜の密着性	
		120時間	240時間	75℃/75%	75℃/90%
実施例 1	S1	a	a	a	a
実施例 2	S2	a	b	a	a
実施例 3	S3	a	a	a	a
実施例 4	S4	a	a	a	a
実施例 5	S5	a	b	a	a
実施例 6	S6	a	a	a	a
実施例 7	S7	a	b	a	a
実施例 8	S8	a	a	a	a
実施例 9	S9	a	b	a	a
実施例 10	S10	a	b	a	a
実施例 11	S11	a	a	a	a
比較例 1	H1	b	c	c	c
比較例 2	H2	b	d	c	c
比較例 3	H3	b	c	c	c

【0115】塗装方法(2)

実施例12~22及び比較例4~6

板厚0.4mm、片面のめっき付着量 $120\text{g}/\text{m}^2$ の溶融亜鉛めっき鋼板を脱脂洗浄後、その上に上記下地処理剤を乾燥膜厚が $0.3\mu\text{m}$ となるように塗装し、10秒間でPMT(鋼板の最高到達温度)が 100°C となる条件にて処理板を作成した。ついで、この処理板上にK Pカラー8000プライマー(関西ペイント(株)製、変性エポキシ系塗料)を乾燥膜厚が $5\mu\text{m}$ となるように塗装し、20秒間でPMTが 210°C となる条件で塗膜を形成し、ついでこのプライマー被膜上にK Pカラー1580ホワイト(関西ペイント(株)製、ポリエステル樹脂系塗料、白色)を乾燥膜厚が $15\mu\text{m}$ となるように塗装し、40秒間でPMTが 215°C となる条件で焼付けて上層塗膜を有する各試験塗板を作成した。これらの試験塗板について、上層塗膜の密着性、耐食性及び耐湿性の試験を行った。その試験結果を後記表3に示す。各試験は下記の試験方法に従って行った。

【0116】上層塗料の密着性：塗膜面にナイフにて素地に達する縦横各11本の傷を鋸目状に入れて1mm角のマスキングを100個作成した。この鋸目部にセロハン粘着テープを密着させて同時にテープを剥がした際の上層塗膜の剥離程度を下記基準により評価した。

- a：上層塗膜の剥離が全く認められない、
- b：上層塗膜の剥離が1~2個認められる、
- c：上層塗膜の剥離が3~10個認められる、
- d：上層塗膜の剥離が10個以上認められる。

【0117】耐食性： $70\times 150\text{mm}$ の大きさに切断した、上層塗膜を有する試験塗板の端面部及び裏面部をシールした後、試験塗板の上部に4T折り曲げ部(塗膜面を外側にして0.4mm厚のスペーサー4枚を挟んで180度折り曲げ加工した部分)を設け、試験塗板の下部にクロスカット部を設けた試験板についてJIS Z 2371に規定する塩水噴霧試験を1000時間行った。

試験後の塗装板における、4T折り曲げ部での白錆の発生程度、クロスカット部のふくれ幅、一般部(加工、カットのない中央部)のふくれ発生程度を下記基準にて評価した。

【一般部のふくれ発生程度】

- a：ふくれの発生が認められない、
- b：わずかにふくれの発生が認められる、
- c：かなりのふくれの発生が認められる、
- d：著しいふくれの発生が認められる。

【クロスカット部のふくれ幅】

- a：クロスカットからの片側ふくれ幅が1mm未満、
- b：クロスカットからの片側ふくれ幅が1mm以上で2mm未満、
- c：クロスカットからの片側ふくれ幅が2mm以上で5mm未満、
- d：クロスカットからの片側ふくれ幅が5mm以上。

【4T折り曲げ部での白錆の発生程度】

- a：白錆の発生が認められない、
- b：白錆がわずかに発生、
- c：白錆がかなり発生、
- d：白錆が著しく発生。

【0118】耐湿性：上層塗膜を有する試験塗板の端面部及び裏面部をシールした試験塗板を、JIS K 5400 9.2.2に準じて耐湿試験を行った。耐湿試験機ボックス内の温度が 49°C 、相対湿度が95~100%の条件で試験時間は1000時間とした。試験後の試験塗板の塗膜のふくれ発生程度を下記基準により評価した。

- a：ふくれの発生が認められない、
- b：わずかにふくれの発生が認められる、
- c：かなりのふくれの発生が認められる、
- d：著しいふくれの発生が認められる。

【0119】

【表3】

(13)

特開2002-275642

表3

	下地処理剤 No	上層塗料 の密着性	試験方法(2)			
			耐食性			耐湿性
			一般部	クロスカット部	45°曲げ部	
実施例12	S1	a	a	b	b	a
実施例13	S2	a	a	b	b	a
実施例14	S3	a	a	a	a	a
実施例15	S4	a	a	a	b	a
実施例16	S5	a	a	a	b	a
実施例17	S6	a	a	a	b	a
実施例18	S7	a	a	b	b	a
実施例19	S8	a	a	b	b	a
実施例20	S8	a	a	b	b	a
実施例21	S10	a	a	b	b	a
実施例22	S11	a	a	a	a	a
比較例4	H1	c	a	c	c	b
比較例5	H2	c	a	c	c	b
比較例6	H3	c	a	c	c	b

【0120】塗装方法(3)

実施例23~33及び比較例7~9

板厚0.6mm、片面のめっき付着量 $20\text{g}/\text{m}^2$ の電気亜鉛めっき鋼板を脱脂洗浄後、その上に上記表1に示す下地処理剤を乾燥膜厚が $0.3\mu\text{m}$ となるように塗装し、15秒間でPMT（鋼板の最高到達温度）が 100°C となる条件で焼き付けた後、マジクロン#1000ホワイト（関西ペイント（株）製、熱硬化型アクリル樹脂塗料、白色）を乾燥膜厚が $30\mu\text{m}$ となるように塗装し、 150°C で20分間焼き付けて各試験塗板を作成した。

【0121】得られた各試験塗板について、耐食性及び塗膜の密着性の試験を行った。その試験結果を後記表4に示す。試験は下記の試験方法に準じて行った。

【0122】塗膜の密着性：塗膜面にナイフにて素地に達する縦線各11本の傷を基準目状に入れて1mm角のマス目を100個作成した。この基準目部にセロハン粘着テープを密着させて同時にテープを剥がした際の上層塗膜の剥離程度を下記基準により評価した。

- a：上層塗膜の剥離が全く認められない、
- b：上層塗膜の剥離が1~2個認められる、
- c：上層塗膜の剥離が3~10個認められる、
- d：上層塗膜の剥離が10個以上認められる、

【0123】耐食性：試験塗板の端面部及び裏面部をシールした試験塗板に、JIS Z2371に規定する塩水噴霧試験を240時間まで行い、一般塗膜部の錆の程度、クロスカット部のフクレの程度を下記基準により評価するとともに、クロスカット部をテープで剥がした後、の塗膜剥離巾（mm）を記載した。

【一般部の白錆発生程度】

- a：白錆の発生が認められない、
- b：白錆の発生程度が塗膜面積の5%未満、
- c：白錆の発生程度が塗膜面積の5%以上で10%未満、
- d：白錆の発生程度が塗膜面積の10%以上で50%未満、
- e：白錆の発生程度が塗膜面積の50%以上、

【クロスカット部のふくれ幅】

- a：クロスカットからの片側ふくれ幅が1mm未満、
- b：クロスカットからの片側ふくれ幅が1mm以上で2mm未満、
- c：クロスカットからの片側ふくれ幅が2mm以上で5mm未満、
- d：クロスカットからの片側ふくれ幅が5mm以上、

【0124】

【表4】

(14)

特開2002-275642

25

26

表4

	下地処理剤 No	塗膜の 密着性	耐食性		
			一般部	ガラス外装部	ガラス内装部、樹脂部、銅部
実施例23	S1	a	a	b	2.0mm
実施例24	S2	a	a	b	2.3
実施例25	S3	a	a	a	1.9
実施例26	S4	a	a	a	1.5
実施例27	S5	a	a	b	2.5
実施例28	S6	a	a	a	1.9
実施例29	S7	a	a	b	2.0
実施例30	S8	a	a	b	2.0
実施例31	S9	a	a	b	3.0
実施例32	S10	a	a	b	2.5
実施例33	S11	a	a	a	1.9
比較例7	H1	c	a	c	10.0
比較例8	H2	c	a	a	7.9
比較例9	H3	c	a	c	5.0

【0125】塗膜方法(4)

実施例34~44及び比較例10~12

厚さ0.27mmの#5182アルミニウム板に脱脂洗浄後、その上に上記表1に示す下地処理剤を乾燥膜厚が0.3 μ mとなるように塗装し、15秒間でPMT100℃となる条件で焼付けた後、エポコート1009(ジヤパンエポキシレジン社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量3,500、数平均分子量3,750)80部、ヒタノール4020(日立化成工業社製、フェノール樹脂)20部、リン酸0.4部よりなるクリアー塗料を乾燥膜厚重量が120mg/cm²となるようにロールコーターで塗装し、コンベア搬送式の熱風乾燥炉内を通過させて焼付け試験塗板を得た。焼付け条件は、PMTが240℃、乾燥炉内通過時間が20秒間の条件とした。得られた試験塗板について下記の試験方法に基づいて各種試験を行った。その試験結果を後記表5に示す。

【0126】試験方法

加工性：特殊ハズ折型デュボン衝撃試験器を用い、塗膜面が外側になるように下部を2つ折りにした試験塗板の折り曲げ部の間に厚さ0.3mmのアルミニウム板を1枚挟んで試験器に設置し、接触面が平らな厚さ1kgの鉄の錘を高さ50cmから落下させて折り曲げ部に衝撃を与えた後、折り曲げ先端部に6.5Vの電圧を6秒間通過させた際の、折り曲げ先端部2mm幅の電流値(mA)を測定し、下記基準にて評価した。

○：電流値が0.5mA未満。

○：電流値が0.5mA以上で1.0mA未満。

△：電流値が1.0mA以上で5.0mA未満。

×：電流値が5.0mA以上。

【0127】加工部耐食性：製薬プレス機を用いて試験塗板の製薬加工を行った凹部を、リンゴ酸2部、クエン酸2部及び食塩2部を脱イオン水100部に溶解した水溶液を充填した缶に巻き締め、被製薬加工された試験塗板の塗膜面が内容物に浸漬された状態で50℃の室内で5日間貯蔵した後、缶を切り開き缶蓋の状態を観察し

下記基準にて評価した。

○：缶蓋に異常は認められない。

○：缶蓋に錆は認められないが、極くわずかな変化が認められる。

△：缶蓋に少し錆が認められる。

×：缶蓋に著しく錆が認められる。

【0128】耐膜残性(耐フェザリング性)：加工部耐食性を評価する場合と同様にして試験塗板に製薬加工を行い、この缶蓋を100℃の沸騰水中に10分間浸漬後、塗膜面を下側にした状態でその蓋の開口部を上方に引き上げるように開口し、開口部からの塗膜の剥離幅を下記基準により評価した。

○：塗膜の最大剥離幅が0.2mm未満。

○：塗膜の最大剥離幅が0.2mm以上で0.5mm未満。

△：塗膜の最大剥離幅が0.5mm以上で1.0mm未満。

×：塗膜の最大剥離幅が1.0mm以上。

【0129】耐レトリット白化性：試験塗板を水に浸漬し、オートクレーブ中で125℃で30分間処理した塗膜の白化状態を下記基準により評価した。

○：全く白化が認められない。

○：ごくわずかに白化が認められる。

△：少し白化が認められる。

×：著しく白化が認められる。

【0130】衛生性：試験塗板と活性炭処理した水道水とを、試験塗板の塗膜面積1cm²に対して活性炭処理した水道水の量が1ccとなる割合で、耐熱ガラス製ボトルに入れ、蓋をしてオートクレーブ中にて125℃で30分間処理を行い、処理後の内容液について食品衛生法記載の試験法に準じて、過マンガン酸カリウムの消費量(ppm)に基づき、衛生性を評価した。

○：消費量が1ppm未満。

○：消費量が1ppm以上3ppm未満。

△：消費量が3ppm以上10ppm未満。

×：消費量が10ppm以上。

(15)

特開2002-275642

27

28

【0131】接着性: 2枚の試験基板(150×5mm)の端面を接着面としてナイロンフィルムを挟み込み、これを200℃で60秒間加熱し、その後200℃で30秒間加熱してナイロンを両端面に融着させたものを試験片とした。次に、この試験片のT型剥離強度を引張り試験機(島津オートグラフAGS-500A)を使用して引張り速度200mm/分、温度20℃の条件で*

*測定した。5回の平均値を下記基準により評価した。

◎: 3kg/5mm以上、

○: 2kg/5mm以上で3kg/5mm未満、

△: 1kg/5mm以上で2kg/5mm未満、

×: 1kg/5mm未満。

【0132】

【表5】

	下地処理剤 No	評価方法(4)					
		加工性	加工部 耐食性	耐薬液 性	耐熱 白化性	耐水性	接着性
実施例34	S1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例35	S2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例36	S3	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例37	S4	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例38	S5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例39	S6	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例40	S7	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例41	S8	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例42	S9	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例43	S10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例44	S11	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例10	H1	◎	◎	△	◎	◎	×
比較例11	H2	△	△	△	◎	◎	△
比較例12	H3	◎	△	◎	◎	◎	△

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

識別記号

F1

フィート(参考)

C09D 5/08

C09D 5/08

185/00

185/00

201/00

201/00

C23C 22/36

C23C 22/36

28/00

28/00

C

(72)発明者 磯崎 理

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(16) 1

特願 2002-275642

ファミ(参考) 4D075 AE03 AE27 CA04 CA09 CA13
CA33 CA38 DA06 DB02 DB05
DB07 DC01 DC10 DC11 DC18
DC42 EA06 EB07 EB13 EB19
EB20 EB22 EK12 EK23 EK38
EK39 ES51 ES56 EC01 EC08
EC15 ECS4
4F100 AAC4B AAC5B AA21B ABU1A
AH08B AK01B AK01C AK01D
AK03B AK21B AK25B AK33B
AK51B AK53B AL03B BA04
BA07 BA10A BA10B CE00C
CE00D CB07 CB32 CB48
JB02 JB07 JBC0B JCO0
JOC3 JOC4 JFC3 JX06 JLO1
4J03B BA042 BA082 CB002 CE022
CG002 DA032 DB002 DF012
DC002 DH002 DW021 EA03
GA06 GA09 CA13 CA14 HA156
HA216 HA40S MA08 MA10
MA12 NA03 PA14 PC06 PC02
4ND26 AA02 AA11 AA22 BA01 BA03
BA08 BB02 BB08 CA13 CA18
CA26 CA28 CA33 CA34 CA35
CA36 CA39 BA02
4KO44 AA02 AB02 BA11 BA12 BB03
BB04 BC02 CA11 CA15 CA18
CA53

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-275642

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl. C23C 22/07
B05D 1/36
B05D 7/14
B32B 15/08
C09D 5/00
C09D 5/08
C09D185/00
C09D201/00
C23C 22/36
C23C 28/00

(21)Application number : 2001-074919

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.2001

(72)Inventor : YAMAMOTO MASATO
HARUTA YASUHIKO
AKUI JUN
ISOZAKI OSAMU

(54) COATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a coated steel sheet which is subjected to rust preventive treatment with a chrome-free substrate treating agent to take place of chromic acid treatment and phosphate treatment and has excellent corrosion resistance.

SOLUTION: This coated steel sheet having the excellent corrosion resistance is obtained by forming a film consisting of the substrate treating agent containing (A) an aqueous liquid containing at least one kind of a titanium compound selected from a hydrolyzable titanium compound, a low condensate of the hydrolyzable titanium compound, titanium hydroxide and a low condensate of the titanium hydroxide (B) at least one kind of a compound selected from a phosphoric acid-base compound, metal hydrofluoric acid and a metallic hydrofluorate and (C) an aqueous organic high-molecular compound stable at a pH ≤ 7 on the surface of a substrate metallic material and forming a finish coating film through or without through a primer coating film on the surface treated film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

NOTES *

and 18P1] are not responsible for any errors caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original exactly.

** shows the word which can not be translated.
the drawings, any words are not translated.

JMS

m(a)]

in 1] On the front face of a substrate metallic material (A) hydrolysis nature titanium compound, a hydrolysis nature titanium compound low condensate. The aqueous liquid containing titanium which at least one sort of titanium compounds and hydrogen peroxide solution is chosen from hydroxylation titanium and a hydroxylation titanium low condensate are made to react, and is obtained. (B) At least one sort of compounds chosen from a phosphoric-acid system compound, metal hydrofluoric acid, and a metal hydrofluoric acid salt. And the paint plate excellent in the corrosion resistance in which the coat by the surface treatment is characterized by containing a stable aqueous organic high molecular compound by seven.

ss (C) PH is formed in, and it comes to form a finishing paint film, without mixing through under coat paint film on this surface treatment coat.

in 2] The paint steel plate according to claim 1 characterized by being the aqueous liquid) with which aqueous liquid (A) contains the titanium which a hydrolysis nature titanium compound and/or a hydrolysis nature titanium compound low condensate, and hydrogen peroxide liquid are made to react, and is obtained under existence of a titanium oxide sol.

in 3] The paint steel plate according to claim 1 or 2 characterized by for aqueous liquid (A)

ing a titanium compound and manufacturing it in hydrogen peroxide solution.

in 4] A paint steel plate given in claim 1 characterized by being a titanium monomer

aining the radical from which a hydrolysis nature titanium compound hydrolyzes and

ances a hydroxyl group thru/ or any 1 term of 3.

in 5] A paint steel plate given in claim 1 characterized by being the low condensate of the aluminum monomer containing the radical from which a hydrolysis nature titanium compound low

lensate hydrolyzes, and becomes a hydroxyl group thru/ or any 1 term of 3.

in 6] A paint steel plate given in claim 1 to which a hydrolysis nature titanium compound is characterized by being a general formula (OR) 1: 4 (the inside of a formula and R being the same

r it differing and the alkyl group of carbon numbers 1-5 being shown) thru/ or any 1 term of

in 7] The paint steel plate according to claim 1, 2, or 3 with which the above-mentioned low

lensate is characterized by being 2-30 whenever [condensation 1.

in 8] A paint steel plate given in claim 1 to which the mixed rate of a titanium compound and

rogen peroxide solution is characterized by a hydrogen peroxide being the 0.1 ~ 100 weight

ion to the titanium compound 10 weight section thru/ or any 1 term of 3.

in 9] The paint steel plate according to claim 1 characterized by compounds (B) being at

t one sort of compounds chosen from a phosphoric acid, a metaphosphoric acid, condensed

phonic acid, a condensation metaphosphoric acid, phosphate, a metaphosphate, a condensed

phate, a condensation metaphosphate, zirconium hydrofluoric acid, titanium hydrofluoric

silicofluoric acid, a zirconium fluorination salt, a titanium fluorination salt, and *****

in 10] The paint steel plate according to claim 1 or 3 with which the blending ratio of coal of

mpound (B) is characterized by being the 1 ~ 400 weight section to the solid content 100

fit section of the aqueous liquid (A) containing titanium.

in 11] The paint steel plate according to claim 1 characterized by an aqueous organic high

molecular compound (C) being an aqueous organic high molecular compound chosen from at least one sort of resin of epoxy system resin, phenol system resin, acrylic resin, urethane system resin, polyvinyl alcohol system resin, polyalkylene glycol system resin, and olefin-carboxylic-acid system resin.

[Claim 12] The paint steel plate according to claim 1 or 11 with which the blending ratio of coal of an aqueous organic high molecular compound (C) is characterized by being the 10 ~ 2000 weight section to the solid content 100 weight section of the aqueous liquid (A) containing titanium.

[Claim 13] A paint steel plate given in claim 1 to which a surface treatment agent is characterized by being the aqueous liquid of PHs 1-7 thru/ or any 1 term of 12.

[Claim 14] On the front face of a substrate metallic material (A) hydrolysis nature titanium compound, a hydrolysis nature titanium compound low condensate. The aqueous liquid containing the titanium which at least one sort of titanium compounds and hydrogen peroxide solution is chosen from hydroxylation titanium and a hydroxylation titanium low condensate are made to react, and is obtained. (B) At least one sort of compounds chosen from a phosphoric-acid system compound, metal hydrofluoric acid, and a metal hydrofluoric acid salt. And the surface treatment agent characterized by containing a stable aqueous organic high molecular compound by seven or less (C) PH is applied so that desecation thickness may be set to 0.001 ~ 10 micrometers. The manufacturer's approach of a paint steel plate excellent in the corrosion resistance in which a finishing paint film is made to form without mixing through an under coat paint film on this surface treatment coat after making it dry.

[Translation done.]

NOTES *

and JP811 are not responsible for any errors caused by the use of this translation.

is document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original fully.

It shows the word which can not be translated. the drawings, any words are not translated

AILED DESCRIPTION

ailed Description of the Invention.]

[1] d of the Invention.] It is related with the paint steel plate excellent in corrosion resistance d performed chromate treatment and rustproofing by the surface treatment agent of the mium flag-lancer who replaces phosphate processing.

[2] riation of the Prior Art] Conventionally, as surface treatment to metal bases, such as cold d sheet steel, a zinc system plating steel plate, and an aluminum steel plate, although mate treatment and phosphoric-acid zinc processing are generally performed, the toxicity of mium has been a problem. Chromate treatment has requiring great costs, a problem by the on of the chromic acid from a chemical conversion coat, etc. in the problem of the rization of the chromate fume in down stream processing, and a waste-water-treatment ty further. Moreover, many public engines specify chromate compounds as the carcinogen to body by making IARC (International Agency for Research on Cancer Review) into the start. they are very harmful matter.

[3] Moreover, in phosphoric-acid zinc processing, in order to perform rinse processing by the nic acid, while there is usually a problem of chroming after phosphoric-acid zinc processing, s is a problem of waste water treatment, such as a reaction accelerator in a phosphoric-acid processing agent and a metal ion, and the sludge treatment by the elution of the metal ion a processed metal

[4] After processing in the water solution containing (1) pile aluminum phosphata as arts r than chromate treatment or phosphoric-acid zinc processing, the art which the approach r to JP 51-71233.A) of processing in the water solution containing the surface treatment oach (referring to JP 53-28557.5) heated at the temperature of 550 degrees C and 150 ~ (2) ic acid etc. was proposed, and combined the art or these by (3) sodium nitrites, sodium te, the imidazole, aromatic carboxylic acid, a surfactant, etc. is performed.

[5] However, the approach of (1) does not have the enough adhesion of a coating, when ting a coating on this, and the approach of (2) is inferior in corrosion resistance, and each of mbient atmosphere of heat and high humidity is inferior.

[6] Moreover, as a zinc system steel plate which has the coat of the thin film of thickness al micrometers or less, the rust-proofing steel plate which used the zinc system plating i plate as the base material, formed the ele mate coat in this, and formed the organic pound silicate coat as the maximum upper layer on this, further is known by JP 56-224174.A, IO-50179.A, and JP 50-50185.A, and this thing has the brigue performance excellent in ability and corrosion resistance in them. However, since this rust-proofing steel plate had a mate coat, it had the problem of the insurance health side by ele mate ion similarly with ng described above. Moreover, the steel plate except this rust-proofing steel plate to a elo a coat is not yet enough as corrosion resistance.

[7] Moreover, the phosphoric-acid compound which did not participate in coat formation is to precipitate at a sludge, and phosphates processing needs to process this sludge as

industrial waste, and has problems, such as an environmental cure and abandonment processing cost.

[0009] The purpose of this invention is offering the paint steel plate excellent in corrosion resistance which performed chromate treatment and rustproofing by the surface treatment agent of the chromium free-lancer who replaces phosphate processing.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete a header and this invention for the paint steel plate which comes to use the surface treatment agent which comes to blend at least one sort of compounds chosen from the aqueous liquid which contains specific titanium as a rust-proofer for metals, a phosphoric-acid system compound, metal hydrofluoric acid, and a metal hydrofluoric acid salt, and an aqueous organic high molecular compound being what attains the above-mentioned purpose.

[0010] According to this invention in this way On the front face of a substrate metallic material, (A) hydrolysis nature titanium compound, The aqueous liquid containing the titanium which at least one sort of titanium compounds and hydrogen peroxide solution which are chosen from a hydrolysis nature titanium compound low condensate, hydroxylation titanium, and a hydroxylation titanium low condensate are made to react, and is obtained (B) At least one sort of compounds chosen from a phosphoric-acid system compound, metal hydrofluoric acid, and a metal hydrofluoric acid salt, And the paint steel plate excellent in the corrosion resistance in which the coat by the surface treatment agent characterized by containing a stable aqueous organic high molecular compound by seven or less (C) PH is formed in, and a finishing paint film is formed, without minding through an under coat paint film on this surface treatment coat is offered.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The paint steel plate of this invention has the description in the front face of a substrate metallic material at the place which turns the surface treatment coat by the specific surface treatment agent instead of chromate treatment or phosphate processing, and can obtain the paint steel plate excellent in corrosion resistance by forming a finishing paint film, without minding through an under coat paint film on this surface treatment coat.

[0012] First, the above-mentioned surface treatment agent is explained.

[0013] The surface treatment agent used for surface treatment agent this invention contains at least one sort of compounds (B) and the aqueous organic high molecular compound (C) which are chosen from the aqueous liquid (A) containing titanium, a phosphoric-acid system compound, metal hydrofluoric acid, and a metal hydrofluoric acid salt.

[0014] The aqueous liquid (A) containing the titanium used by the aqueous (liquid A) surface treatment agent containing titanium is the aqueous liquid containing the titanium which at least one sort of titanium compounds and hydrogen peroxide solution which are chosen from a hydrolysis nature titanium compound, a hydrolysis nature titanium compound low condensate, hydroxylation titanium, and a hydroxylation titanium low condensate are made to react, and is obtained. As this aqueous liquid, if it describes above, a well-known thing can be especially used without a limit from the former, choosing it suitably.

[0015] The above-mentioned hydrolysis nature titanium compound is a titanium compound which has the hydrolysis nature machine coupled directly with titanium, and generates hydroxylation titanium by reacting with the moisture of water, a steam, etc. Moreover, in a hydrolysis nature titanium compound, whether all the radicals combined with titanium are hydrolysis nature machines or it is the hydroxyl group with which the one section was hydrolyzed, neither is available.

[0016] Although it will not be restricted especially if hydroxylation titanium is generated by [above-mentioned] reacting with moisture like as a hydrolysis nature machine, the radicals (for example, halogen atoms (chlorine etc.), a hydrogen atom, sulfate ion, etc.) which form a low-grade alkoxyl group, titanium, and a salt are mentioned, for example.

[0017] especially as a hydrolysis nature titanium compound which contains a low-grade alkoxyl group as a hydrolysis nature machine, the tetra-alkoxy titanium of a general formula (OR) ₄ Ti 4 (the inside of a formula and R are the same -- or it differs and the alkyl group of carbon numbers 1-6 is shown) is desirable. As an alkyl group of carbon numbers 1-6, a methyl group, an

i group, n-propyl group, an iso-propyl group, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl, tert-butyl, etc., are mentioned, for example.

8] Moreover, as a hydrolysis nature titanium compound which has the radical which forms a film and a salt as a hydrolysis nature machine, a titanium chloride, sulfuric-acid titanium, etc. mentioned as a typical thing.

9] A hydrolysis nature titanium compound low condensate is the above-mentioned low condensate of hydrolysis nature titanium compounds. Whether all the radicals combined with an are hydrolysis nature machines or this low condensate is the hydroxyl group with which one section was hydrolyzed, neither is available for it.

10] Moreover, the attitane acid (hydroxylation titanium gel) obtained by the reaction of r solutions, such as a titanium chloride and sulfuric-acid titanium, and alkali solutions, such as ammonia and caustic alkali of sodium, can also be used as a low condensate.

11] The compound of 2-30 is available, and as aqueous liquid (A) with desirable using the thing -10 within the limits especially whenever [condensation], whenever [in the above-mentioned hydrolysis nature titanium compound low condensate or the above-mentioned oxidation titanium low condensate / condensation] can use a well-known thing without a especially from the former, if it is the aqueous liquid containing the titanium obtained by the above-mentioned titanium compound and hydrogen peroxide solution react.

12] ** The titanyl ion hydrogen-peroxide complex or titanic-acid (pel oxo-titanium hydrate) solution (refer to JP.63-35413.A and JP.1-224250.A) which adds hydrogen peroxide an to the gel or the sol of water titanium oxide, and is obtained.

13] ** The liquid for titania film formation obtained by making hydrogen peroxide solution act to hydroxylation titanium gel manufactured from the titanium chloride, the sulfuric-acid water solution, and the basic solution, and compounding (refer to JP.9-71412.A and 0-67516.A).

14] Moreover, in the above-mentioned liquid for titania film formation, the hydroxylation titanium gel called an attitane acid is settled by making titanium, the titanium chloride which the radical which forms a salt and a sulfuric-acid titanium water solution, and alkali solutions, such as ammonia and caustic alkali of sodium, react. Subsequently, a yellow transparency color liquid can be obtained by separating hydroxylation titanium gel, rising well, adding oxygen peroxide solution further, and carrying out decomposition removal of the excessive oxygen peroxide by the decantation using water.

15] This attitane acid that described above and precipitated is in the gel state giant-scale-sized by OH catalyst's polymerization and hydrogen bond, and cannot be used as a water liquid which contains titanium the way things stand. If hydrogen peroxide solution is added to this gel, a part of OH will be in a peroxidation condition, the dissolution or a monomolecular chain will be in a kind of sol condition divided by low-molecular as peroxotitanic ion, it becomes water and oxygen, and decomposes and an excessive hydrogen peroxide can be used now as aqueous liquid containing the titanium for inorganic film formation.

16] Since this sol contains only an oxygen atom and a hydrogen atom in addition to a titanium atom and it generates only water and oxygen when changing with desiccation or baking to a film, it does not need removal of a carbon component required for pyrolyses, such as a gel process and a sulfate, or a halogen component, but can create the crystalline titanium film with a comparatively high consistency also at low temperature conventionally.

17] ** Add a hydrogen peroxide to the inorganic titanium compound water solution of a titanium chloride or sulfuric-acid titanium, and make a ** FUOKISO titanium hydrate form. After using the precipitate of a pel oxo-titanium hydrate polymer form by leaving or heating the solution which added the alkali to this and was obtained. The solution for titanic-acid ghost solution which remove dissolution components other than the water which precipitates in a titanium content raw material solution at least, and a hydrogen peroxide is made to act further, is obtained (refer to JP.2000-247638.A and JP.2000-247639.A).

18] The aqueous liquid (A) used by this invention -- the above -- although the aqueous liquid containing the titanium obtained by the well-known approach can be used, the aqueous liquid

containing the titanium further obtained by the approach of adding and manufacturing a titanium compound in hydrogen peroxide solution can be used. It is desirable to use the hydrolysis nature titanium compound which contains the radical which is expressed with said general formula (OR) T: 4 (the inside of a formula and R are the same -- or it differs and the alkyl group of carbon numbers 1-5 is shown), and which hydrolyzes and turns into a hydroxyl group as this titanium compound, and its hydrolysis nature titanium compound low condensate.

[0022] The mixed rate of a hydrolysis nature titanium compound and/or its low condensate (these things are only hereafter abbreviated to "hydrolysis nature titanium compound a"), and hydrogen peroxide solution has desirable within the limits of the 0.1 - 100 weight section, especially 1 - 20 weight section to the hydrolysis nature titanium compound a 10 weight section at hydrogen-peroxide conversion. If it becomes under the 0.1 weight section by hydrogen-peroxide conversion, chelate formation will not be enough and will carry out nebula precipitate.

On the other hand, since active oxygen dangerous during storage will be omitted that an unreacted hydrogen peroxide tends to remain if the 100 weight sections are exceeded, it is not desirable.

[0030] Although especially the hydrogen-peroxide concentration of hydrogen peroxide solution is not limited, it is desirable that it is 3 - 30% of the weight of within the limits in respect of the solid content of generation liquid related to paint workability in the case of dealing with it. [0031] Moreover, the aqueous liquid (A) which comes to use hydrolysis nature titanium compound a can be manufactured by making hydrolysis nature titanium compound a react for 10 minutes to 20 hours by within the limits with a hydrogen peroxide solution and a reaction temperature of 1-70 degrees C.

[0032] The aqueous liquid (A) which comes to use hydrolysis nature titanium compound a by making hydrolysis nature titanium compound a and hydrogen peroxide solution react Hydrolyze with water and a hydrolysis nature titanium compound generates a hydroxyl-group content titanium compound. Subsequently, it is imagined as what is configured in the hydroxyl-group content titanium compound which the hydrogen peroxide generated, when the coordination by this hydrolysis reaction and hydrogen peroxide happens near the coincidence, it is obtained, and the chelate liquid with which stability is equal to long-term, very high preservation in a room temperature region is generated. Hydroxylation titanium gel used by the conventional process is partially three-dimensionalized by Ti-O-Ti association, and this gel essentially differs from the object to which hydrogen peroxide solution was made to react about a presentation and stability.

[0033] The titanium oxide dispersion liquid containing the ultrafine particle of the titanium oxide which crystallized the aqueous liquid (A) which comes to use hydrolysis nature titanium compound a when heat-treatment or autoclave processing was performed above 80 degrees C are obtained. At less than 80 degrees C, crystallization of titanium oxide does not fully progress. Thus, the range of 10nm or less of particle diameter of a titanium oxide ultrafine particle of the manufactured titanium oxide dispersion liquid is 1nm - 5nm preferably. Moreover, the appearance of these dispersion liquid is a translucent-like thing. Since film formation nature will fall if this particle diameter becomes larger than 10nm (a crack is produced in 1 micrometers or more), it is not desirable. These dispersion liquid can be used similarly.

[0034] The aqueous liquid (A) which comes to use hydrolysis nature titanium compound a can form the precise titanium oxide film which was excellent in adhesion with itself by heat-treating at spreading desiccation or low temperature into a steel plate ingredient.

[0035] Especially as heat-treatment temperature, it is desirable to form 200 degrees C or less of titanium oxide film at the temperature of 150 degrees C or less, for example.

[0036] The aqueous liquid (A) which comes to use hydrolysis nature titanium compound a forms the titanium oxide film of the amorphous substance (amorphous) which contains a hydroxyl group a little with the above-mentioned temperature.

[0037] Moreover, since the titanium oxide dispersion liquid which carried out heat-treatment of 80 degrees C or more can form the crystalline titanium oxide film only by applying, they are useful as a coating material of the ingredient whose heat-treatment is impossible.

[0038] In this invention, the aqueous liquid (A) abbreviates to "aqueous liquid (A-1)" hereafter.

aining the titanium which the same hydrolysis nature titanium compound as the above or a hydrolysis nature titanium compound low condensate, and hydrogen peroxide solution made to react, and is further obtained under avoidance of a titanium oxide sol as aqueous liquid (A) can be used. It is desirable to use the titanium monomer containing the radical which is eased with the above-mentioned general formula (OR) T1 4 (the inside of a formula and R be same --- or it differs and the alkyl group of carbon numbers 1-5 is shown) as a hydrolysis nature titanium compound and/or a hydrolysis nature titanium compound low condensate hydrolysis nature titanium compound a) and which hydrolyzes and turns into a hydroxyl group, as hydrolysis nature titanium compound low condensate.

9) The above-mentioned titanium oxide sols are a non-fixed form titania and a sol which the same titanium particle distributed in water (aqueous) organic solvents, such as an alcoholic am and an alcoholic ether system, may be contained if needed)

0) As the above-mentioned titanium oxide sol, a well-known thing can be used from the prior art. What hydrolyzes titanium solutions, such as (1) sulfuric-acid titanium and sulfuric-acid titanium, for example, and is obtained as this titanium oxide sol. (2) What hydrolyzes organic titanium compounds, such as a titanium alkoxide, and is obtained. (3) What calcinated the non-fixed form titania sol and this titanium oxide aggregate which distributed in water titanium oxide aggregates, such as what hydrolyzes or neutralizes and can obtain halogenation titanium ions, such as a titanium tetrachloride, considered as the anatase titanium particle, and included this thing in water can be used. Baking of an amorphous titania can transform an amorphous titania to an anatase field titania, if it calcinates at the temperature beyond the calcination temperature of anatase, for example, the temperature of 400 degrees C ~ 500 degrees C or more, at least. As hydrosol of this titanium oxide, TKS-20 (the TAYCA [CORP.] IP, make, a trade name, anatase crystal form, mean particle diameter of 10nm), TA-15 (the Chishiro Chemicals company make, a trade name, anatase crystal form), STS-11 (the Ishihara Sangyo [Kaisha, Ltd.] make, a trade name, anatase crystal form), etc. are used.

1) the weight ratio of the above-mentioned titanium oxide sol at the time of using it in order to make hydrolysis nature titanium compound a and hydrogen peroxide solution react, and a titanium hydrogen-peroxide reactant --- 1/99 ~ 99/1 --- it is 90/1 about 10/90 ~ 1/10 range preferably. Since film formation nature is inferior when the effectiveness which added titanium oxide sol, such as stability and photoreaction nature, will not be seen if a weight ratio becomes than 1/99, but 99/1 is exceeded, it is not desirable.

2) The mixed ratio of hydrolysis nature titanium compound a and hydrogen peroxide solution is desirable within the limits of the 0.1 ~ 100 weight section, especially 1 ~ 20 weight section. Hydrolysis nature titanium compound a 10 weight section at hydrogen-peroxide conversion, if comes under the 0.1 weight section by hydrogen-peroxide conversion, cholate formation will be enough and will carry out nebula precipitate. On the other hand, since active oxygen peroxide during storage will be emitted that an unreacted hydrogen peroxide tends to remain if 100 weight sections are exceeded, it is not desirable.

3) Although especially the hydrogen-peroxide concentration of hydrogen peroxide solution is limited, it is desirable that it is 3 ~ 30% of the weight of within the limits in respect of the content of generation liquid related to paint workability in the ease of dealing with it.

4) Moreover, aqueous liquid (A-1) can be manufactured by making hydrolysis nature titanium compound a react under existence of a titanium oxide sol for 10 minutes to 20 hours by within 5) Aqueous liquid (A-1) by making hydrolysis nature titanium compound a react with hydrogen peroxide solution. Hydrolyze with water and hydrolysis nature titanium compound a generates a hydroxyl-group content titanium compound. Subsequently, it is imagined as what is saturated in the hydroxyl-group content titanium compound which the hydrogen peroxide is added, when the coordination by this hydrolysis reaction and hydrogen peroxide happens the coincidence, it is obtained, and the cholate liquid with which stability is equal to long-term, very high preservation in a room temperature region is generated. Hydroxylation titanium used by the conventional process is partially three-dimensionally-ized by Ti-O-Ti association,

and this gel essentially differs from the object to which hydrogen peroxide solution was made to react about a presentation and stability. Moreover, a condensation reaction comes to prevent occurring and thickening in part by using a titanium oxide sol at the time of composition. The reason is considered to adsorb the front face of a titanium oxide sol and for a condensation reaction object to prevent macromolecularization in the solution condition.

[0046] Moreover, the titanium oxide dispersion liquid containing the ultrafine particle of the titanium oxide which crystallized the aqueous liquid (A-1) containing titanium when heat-treatment or autoclave processing was performed above 80 degrees C are obtained. At less than 80 degrees C, crystallization of titanium oxide does not fully progress. Thus, the range of 10nm or less of particle diameter of a titanium oxide ultrafine particle of the manufactured titanium oxide dispersion liquid is 1nm ~ 10nm preferably. Moreover, the appearance of these dispersion liquid is a translucent-like thing. Since film formation nature will fail if this particle diameter becomes larger than 10nm (a crack is produced in 1 micrometers or more), it is not desirable. These dispersion liquid can be used similarly.

[0047] The aqueous liquid (A-1) containing titanium can form the precise titanium oxide film which was excellent in adhesion with itself by heat-treating at spreading desiccation or low temperature into a steel plate ingredient.

[0048] Especially as heat-treatment temperature, it is desirable to form 200 degrees C or less of titanium oxide film at the temperature of 150 degrees C or less, for example.

[0049] The aqueous liquid (A-1) containing titanium forms the titanium oxide film of the anatase which contains a hydroxyl group a little with the above-mentioned temperature.

[0050] Since the above-mentioned aqueous liquid which used hydrolysis nature titanium compound a especially, and aqueous liquid (A-1) have the engine performance excellent in storage stability, corrosion resistance, etc. as aqueous liquid (A) of this invention, it is desirable to use this thing.

[0051] Addition distribution of other pigments and sols can also be carried out at the aqueous liquid (A) containing the above-mentioned titanium if needed. As an additive, a mica, talc, a silica, a baryta, clay, etc. can mention as an example a titanium oxide sol, titanium oxide powder, etc. which are marketed.

[0052] The compounds which are the (B) components of (Compound B) surface treatment agent are at least one sort of compounds chosen from a phosphoric-acid system compound, metal hydrofluoric acid, and a metal hydrofluoric acid salt.

[0053] As the above-mentioned phosphoric-acid system compound, condensed phosphoric acid, these salts, etc., such as mono-phosphoric acids, such as a phosphoric acid, a strong phosphoric acid, triphosphoric acid, the following phosphoric acid, hypophosphoric acid, the Tati metaphosphoric acid, a 2-phosphoric acid, diphosphoric acid, a PFSO phosphoric acid, a pyrophosphoric acid, a meta-phosphoric acid, a metaphosphoric acid, a phosphoric acid (orthophosphoric acid), and a phosphoric-acid derivative, and these salts, the Triphosphoric acid, a tetraacid, a hexaacid, and a condensed-phosphoric-acid derivative, are mentioned, for example, these compounds --- one sort --- or two or more sorts can be used, combining. Moreover, as an alkali compound which forms the above-mentioned salt, organic (such as a lithium, sodium, a potassium, and ammonium) or an inorganic alkali compound is mentioned, for example. Furthermore, it is desirable to use what has solubility in water as a phosphoric-acid system compound.

[0054] Especially as a phosphoric-acid system compound, since a sodium pyrophosphate, sodium triphosphosphate, tetraacid sodium, a metaphosphoric acid, metaphosphoric-acid ammonium, hexametaphosphoric acid sodium, etc. demonstrate the effectiveness excellent in the storage stability of the paint, or the rust-proofing nature of a paint film, it is desirable to use this thing. [0055] In this invention, it is thought that the compound of the aqueous liquid (A) and the phosphoric-acid system compound containing the above-mentioned titanium forms complex structure among both when the acid phosphoric-acid radical ion combined with this phosphoric-acid system compound configures to titanium ion.

[0056] moreover, the thing for which such a reaction can react easily, for example, is left in ordinary temperature (20 degrees C) by only mixing both component for about 5 minutes to

t 1 hour --- moreover --- the case where mixture is overheated compulsorily --- for example, t 30 --- it can heat for [for / about 1 minute / ~] about 30 minutes at about 70 degrees C.

7) As the above, metal hydrofluoric acid, and a metal hydrofluoric acid salt, zirconium fluoric acid, titanium hydrofluoric acid, silicofluoric acid, a zirconium fluoridation salt, a fluorination salt, etc., can be mentioned, for example. As what forms the salt metal hydrofluoric acid, although sodium, a potassium, a lithium, ammonium, etc., are known, a potassium and sodium are desirable and zirconium potassium fluoride, titanium potassium fluoride, sodium silicofluoride, potassium silicofluoride, etc. are mentioned as an ionic especially, for example.

8) The number of a phosphoric acid system compound, metal hydrofluoric acid, and metal fluoric acid salt is one, or two or more sorts can be mixed, they can be used, and the mixing ratio of each of a compound (B) has desirable within the limits of the 1 ~ 400 weight ratio, especially the 10 ~ 300 weight section to the solid content 100 weight section of the dry liquid (A) containing titanium.

9) An aqueous organic high molecular compound (C) is blended in addition to the component in the aqueous organic (high-molecular-compound C) surface treatment agent described above. If the organic resinous principle dissolved or distributed condenses an aqueous organic molecular compound (C), and it sediments and is excellent in the stability of the aqueous solution of the organic high molecular compound (C) itself which does not have a possibility of using the abnormalities of thickening or gelation in water at seven or less PH, it can use a known thing from the former.

Q) What has the best of water solubility, water-dispersion, or emulsion nature can be used in aqueous organic high molecular compound (C). An organic high molecular compound can be formed in water from the former as aqueous-izing, decarboxylation, and an approach of using it emulsify using a well-known approach. As an organic high molecular compound, preferably specifically aqueous-izing and the functional group which can carry out [moisture for 1-izing for example, a hydroxyl group, a carboxyl group, an amino (imino) radical, and a free radical --- The thing and need containing at least one sort, such as a phosphine radical, an acetate radical, a part or all of these functional groups if it is acidic resin (carboxyl group content is 10% or more), an amine compound (such as triethylamine),] --- aqueous ammonia, if it is being neutralized with alkali-metal hydroxides, such as a lithium hydroxide, a sodium oxide, and a potassium hydroxide, and basic resin (amino-group content resin etc.). Fatty acids, such as an acetic acid and a lactic acid, what was neutralized by mineral acids, such as a phosphoric acid, can be used.

1) As this aqueous organic high molecular compound (C) epoxy system resin, phenol system resin, acrylic resin, urethane system resin, olefin-carboxylic-acid system resin, nylon system resin, the resin that has polyoxyethylene chain, polyvinyl alcohol, polyglycerin, a carboxymethyl cellulose, a hydroxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, etc. are mentioned, for example.

2) The cation system epoxy resin which comes to add an amino to an epoxy resin as the above-mentioned epoxy system resin, modified epoxy resins, such as acrylic denaturation and anionic denaturation, etc., can use it suitably. The 2nd class Monod who has an epoxy compound, an addition product (for example, refer to U.S. Pat. No. 3684299 specification), epoxy compound with the 1st class Monod or polyamine, the 2nd class Monod or polyamine, the 1st or 2nd class mixing polyamine, etc., and the isomerized 2nd class amino group as a cation system resin, for example, or an addition product with polyamine (for example, refer to U.S. Pat. 4017438 specification), the etherification resultant (for example, refer to JP 59-43013A) of epoxy compound and the hydroxyl compound which has the ketamine-ized 1st class amino group, etc. be raised.

3) The above-mentioned epoxy compound has number average molecular weight within the limits of 400-4,000, especially 800-2,000, and 190-2,000, and the thing that is especially within the limits of 400-1,000 are suitable for weight per epoxy equivalent. Such an epoxy compound can be obtained by the reaction of for example, a polyphenol compound and EPIFLUOROLITE diurethane. As a polyphenol compound for example, screw (4-hydroxyphenyl) -2, 2'-propane, 4, 4'-dihydroxy benzophenone, A screw (4-hydroxyphenyl) -1, 1'-ethane, a screw (4-

hydroxyphenyl) -1, 1'-isobutane, A screw (4-hydroxy-tert-butylphenyl) -2, 2'-propane, Bis(2-hydroxy naphthyl) methane, 1, 3'-divinyl naphthalene, Bis(2, 4'-dihydroxy phenyl) methane, tetraepid (4-hydroxyphenyl) -1, 1, 2, and 2'-ethane, 4, and 4'-dihydroxy diphenylketone, a phenol novolac, a cresol novolac, etc. are raised

[0064] What heated a phenol component and formaldehyde under existence of a reaction catalyst, and made aqueous addition and the high molecular compound which is made to carry out condensation and is obtained as the above-mentioned phenol system resin can be used suitably. As the above-mentioned phenol component which is a start raw material 2 functionally phenolic compound, 3 functionally phenolic compound, the phenolic compound of four or more functionality, etc. can be used. As a 2 functionally phenolic compound *o*-cresol, *p*-cresol, *p*-tert-butylphenol, *p*-ethylphenol, 2, 3'-xylenol, 2, and 5'-xylenol etc. as a 3 functionally phenolic compound A phenol, *m*-cresol, *m*-ethylphenol, 3,5'-xylenol, *m*-methoxy phenol, etc. can mention bisphenol A, Bisphenol F, etc. as a 4 functionally phenolic compound. The number of these phenolic compounds is one, or two or more sorts can use them, mixing.

[0065] As the above-mentioned acrylic resin, the homopolymer with the radical of the hydrophilic property of a carboxyl group, the amino group, a hydroxyl group, etc. of a monomer or a copolymer, the copolymer of a monomer with the radical of a hydrophilic property and a monomer copolymerizable in addition to this, etc. are mentioned, for example. These are an emulsion polymerization, a suspension polymerization, or resin that carries out solution polymerization, and is denaturalized and obtained in neutralization, the aqueous-ized resin, or this resin if needed.

[0066] As the above-mentioned carboxyl group content monomer, an acrylic acid, methacrylic acid, a maleic acid, a maleic anhydride, a crotonic acid, an itaconic acid, etc. can be mentioned.

[0067] As a nitrogen-containing monomer, N and N'-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Nitrogen-containing alkyl (meta) acrylate, such as N and N'-diethylaminoethyl (meta) acrylate and N'-butylamino ethyl (meta) acrylate, Acrylamide, Methacrylamide, N-methyl (meta) acrylamide, N-methyl (meta) acrylamide, N-methylol(meth)acrylamide, N-methoxymethyl (meta) acrylamide, N-butylamino methyl (meta) acrylamide, N and N'-dimethyl (meta) acrylamide, Polymerization nature amides, 2'-vinylpyridines, such as N and N'-dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, N and N'-dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, allylamine etc. is mentioned.

[0068] As a hydroxyl-group content monomer, the compound which carried out ring opening polymerization of the epsilon-caprolactone to the monomer ghost with polyhydric alcohol and acrylic acids, such as 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl (meta) acrylate, 2, 3'-dihydroxy butyl (meta) acrylate, 4-hydroxy butyl (meta) acrylate, and polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, the monomer ghost above-mentioned polyhydric alcohol with a methacrylic acid and an acrylic acid, or a methacrylic acid is mentioned.

[0069] As a monomer, in addition, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-propyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, tert-butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, n-octyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, Alkyl (meta) acrylate of the carbon numbers 1-24, such as tridecyl (meta) acrylate, octadecyl (meta) acrylate, and isostearyl (meta) acrylate, styrene, vinyl acetate, etc. are mentioned. The number of these compounds is one, or they can be used combining two or more sorts. In this invention, "acrylate (meta)" means acrylate or methacrylate.

[0070] As the above-mentioned urethane system resin, the used is accepted in the polyurethane which consists of polyol and diisocyanate, such as polyester polyol and polyether polyol. Diol chain expanding is carried out under existence of the chain expanding agent which is a low molecular weight compound with two or more active hydrogen, such as diamine, what was distributed or dissolved in stability can be used suitably, and a well-known thing can be used under-water widely (for example, JP 42-24192B ---) Refer to JP 42-24194B, JP 42-3118B, JP 49-456B, JP 49-33194B, JP 50-15021B, and JP 53-29175B. As an approach of distributing or dissolving polyurethane resin under-water in stability, the following approach can be used, for example.

[0071] (1) How to give a hydrophilic property, and distribute or dissolve under-water by self-

sification by introducing ionic radicals, such as a hydroxyl group, an amino group, and a zyl group, into the side chain or end of a polyurethane polymer.

2) (2) How to distribute compatibly underwater the polyurethane polymer which blocked polyurethane polymer or end isocyanate radical which the reaction completed by block ts, such as an oxime, alcohol, a phenol, a mercaptan, an amine, and sodium bisulfite, using an sifier and mechanical shearing force. How to mix with water / emulsifier / chain expanding t the urethane polymer which furthermore has an end isocyanate radical, and to perform utralization and macromolecule quantification to coincidence using mechanical shearing

3) (3) How to use the water-soluble polyol like a polyethylene glycol as polyol of a urethane main raw material, and distribute or dissolve in water underwater as meltable urethane.

4) About the above-mentioned distribution or the dissolution approach, it is not limited to single approach by the above-mentioned polyurethane system resin, and the mixture ned by each approach can also be used for it.

5) As diisocyanate which can be used for composition of the above-mentioned polyurethane an resin. The diisocyanate of aromatic series, an alicyclic group, and aliphatic series is ioned. Specifically Hexamethylene diisocyanate, Tetramethylene diisocyanate, 3,3'-thioxy-4,4'-biphenylene diisocyanate, p-xylylene diisocyanate, m-xylylene diisocyanate, 1,4-SO₂HANAIO methyl cyclohexanone, 1,4-IG SO₂HANAIO methyl cyclohexanone, 4,4'-SUSHANAIO cyclohexanone, 4,4'-methylenbis (cyclohexyl isocyanate), isophorone cyanate, 2,4-tolylene diisocyanate, 2,6-tolylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, anhydride diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, 2,4-naphthalene diisocyanate, 3, the methyl-4,4'-biphenylene diisocyanate, 4,4'-butylenediene diisocyanate, etc. are ioned. 2,4-tolylene diisocyanate, 2,6-tolylene diisocyanate, hexamethylenediisocyanate, especially isophorone diisocyanate are [among these] desirable.

6) As the commercial item of the above-mentioned polyurethane system resin --- hide run 330 --- said --- HW-340 --- said --- HW-330 [all are the Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., y) and super FREX 100 --- said --- 150, this F-3438D (all are the Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., make), etc. can be mentioned

7) As the above-mentioned polyvinyl alcohol resin it is desirable that it is 87% or more of vinyl alcohol whenever [saponification], and it is desirable that it is 98% or more of the so- d full saponification polyvinyl alcohol whenever [saponification] especially, and it is suitable number average molecular weight is within the limits of 3,000-150,000.

8) The blocking polyoxy alkylene glycol which has a polyoxyethylene chain or a xypropylene chain could use suitably as resin which has the above-mentioned xyalkylene chain, for example, the polyethylene glycol, the polypropylene glycol, the above- ioned polyoxyethylene chain, and the above-mentioned polyoxypropylene chain combined in shape of a block can be mentioned

9) As the above-mentioned olefin-carboxylic-acid system resin, water-dispersion [at least sort of] or water soluble resin chosen from two sorts, copolymer [of olefins, such as ene and a propylene, and polymerization nature unsaturated carboxylic acid] ** and resin high adds and carries out the emulsion polymerization of the polymerization nature tured compound to the dispersion liquid of this copolymer, and comes to construct a re in a particle further, can be used.

10) The above-mentioned copolymer ** are one sort of an olefin and unsaturated carboxylic such as an acrylic acid (meta) and a maleic acid, or two sorts or more of copolymers. In copolymer **, it is suitable that the content of this unsaturated carboxylic acid is 5 - 40% of weight of within the limits preferably three to 80% of the weight, and the acid radical in a ymer can be distributed in water by neutralizing by the alkali.

11) The above-mentioned resin ** is bridge formation resin which adds and carries out the ision polymerization of the polymerization nature unsaturated compound to the water rson of copolymer **, and comes to construct a bridge in a particle further. As this verization nature unsaturated compound, the vinyl monomers enumerated, for example by

explanation of said water-dispersion or water-soluble acrylic resin are mentioned, and one sort or two sorts or more can be used, choosing them suitably.

[0082] The blending ratio of coat of an aqueous organic high molecular compound (C) has desirable within the limits of the 10 - 2,000 weight section, especially the 100 - 1,000 weight section from points, such as the stability of liquid and anti-corrosiveness to the solid content

[0083] Since a surface treatment agent serves as a stable liquid in neutrality or an acid field, especially its PHs 1-7, especially range of 1-5 are desirable.

[0084] In a surface treatment agent, pigments, such as a thickener, a surface active agent, an antimicrobic agent, rust-precofers (a tannic acid, phytic acid, benzotriazol, etc.), a color pigment, an extender, and a rust preventive pigment, can be contained in addition to the above-mentioned component.

[0085] Moreover, it can be diluted and used for a surface treatment agent if needed with hydrophilic solvents, such as a methanol, ethanol, isopropyl alcohol, an ethylene glycol system, and a propylene glycol system.

[0086] Next, the paint steel plate of this invention is explained to a detail.

[0087] Especially as a substrate metallic material used for the paint steel plate of paint steel plate this invention, it is not restricted and cold rolled sheet steel, a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, an electrolytic zinc-coated carbon steel sheet, an iron-zinc alloy plating steel plate, a nickel-zinc alloy plating steel plate, an aluminum-zinc alloy plating steel plate (for example, alloy-plating steel plate currently sold by the trade name of "gal banion" and "Galle Hwang"), an aluminum plating steel plate, an aluminum plate, etc. can be mentioned. Moreover, although the non-processed thing is usually suitable as a substrate metallic material, even if it uses it for what performed chemical conversion, such as chromate treatment, phosphoric-acid zinc processing, and compound oxide-film processing, there is especially no problem.

[0088] The front face of the above-mentioned substrate metallic material is made to apply and dry said surface treatment agent, and a surface treatment coat is formed.

[0089] A surface treatment agent can be painted on a substrate metallic material (essentially) by the method of application of itself known, for example, dip coating, shower paint, spray painting, roll coating, elect-coating, etc. It is suitable for the desiccation conditions of a surface treatment agent to make it usually dry for about 2 seconds to about 30 minutes on the conditions from which a material attainment maximum temperature becomes about 60-250 degrees C.

[0090] Moreover, especially as desiccation coat thickness of a surface treatment agent, the range of 0.1-3 micrometers is usually desirable 0.001-10 micrometers. If engine performance, such as corrosion resistance and a water resisting property, is inferior when set to less than 0.001 micrometers, and it exceeds 10 micrometers on the other hand, since the surface treatment film will break or workability will fail, it is not desirable.

[0091] A finishing paint film is covered without minding through an under coat paint film on the above-mentioned surface treatment coat. What is necessary is for there to be especially no limit by the class of the primer and top coat, and just to select it suitably according to the purpose. For example, a coating constituent is baked on the solvent acid coating from the gestalt, a water genotype coating, a fine-particles mold coating, etc. from the hardening method, and from the appearance of the paint film obtained by applying a coloring constituent and drying, although it can classify into a coloring coating, a metallic paint, a clear coating, etc., it can use all for a hardening mold coating, a photo-curing mold coating, an air drying coating, etc. again.

[0092] Although a finishing paint film may be an one quart 1BEKU mold, it can use known approaches, such as two quart 1 BEKU, two quart 2 BEKU, and three quart 1 BEKU, and may form a finishing paint film through a middle-coat paint film on an under coat paint film.

[0093] Furthermore, organic coating which has functionality, such as lubricity and fingerprint-proof nature, in addition to the top coat aiming at the usual beautiful decoration can also be applied as finishing.

[0094] What is necessary is to be able to use the object for building materials, the object for household electric appliances, the object for automobiles, the object for cars, etc. for the

in the above-mentioned table 1 on it after cleaning washing were painted so that coating thickness might be set to 0.3 micrometers, and it could be turned on the conditions which PMT (the highest attachment temperature of a steel plate) becomes 100 degrees C in seconds, and each test color card was created. Subsequently, on each obtained processing, KOSUMMA 2650 (the Kansai Paint Co., Ltd. make, a trade name, an acrylic / silica bound-resin resin liquid) was painted so that desiccation thickness might be set to 3 micrometers, and it could be turned on the conditions which become PMT120 degree C in 20 mins, and each test panel was created.

1) Corrosion resistance and adhesion of the upper paint film were examined to each standard test color card. The test result is shown in the after-mentioned table 2. The trial was carried according to the following test method.

2) Corrosion resistance: To the test color card which carried out the seal of the edge, the part and flesh-side surface part of a test color card, it is JIS. The salt spray test filled to Z3271 was performed till 240 hours, and the following criteria estimated extent of rust of the paint film side at the time of 120-hour progress and 240-hour progress in which generating of white rust is not accepted: for generating extent of less than 10% and its rust, generating extent of less than 50% and white rust is [generating extent of white / generating extent of less than 5% of paint film area, and white rust / area / 5% or more paint film] 50% or more of paint film area in 10% or more of paint film area.

3) Adhesion of the upper paint film: It painted so that desiccation thickness might become a test color card with 30 micrometers about Anylac #1000 White (the Kansai Paint Co., Ltd. make, curing mold alkyl resin coating, white), and it could be turned for 20 minutes at 130 degrees C, and the top coat plate -1 was obtained. Moreover, independently, it painted so that coating thickness might become a test color card with 30 micrometers about serious kuron white (the Kansai Paint Co., Ltd. make, heat-curing mold acrylic resin coating, white), and it could be turned for 20 minutes at 130 degrees C, and the top coat plate -2 was obtained. At the top coat plate -1 and the top coat plate -2 which were obtained the bluish of 11 y direction each which reaches a base with a knife was put into the paint film side in a grid pattern, and 100 grids of 1mm angle were created. The following criteria estimated exfoliation extent of the upper paint film at the time of sticking cellophane adhesive tape in this section, and removing a tape in an instant.

in which 3-10 exfoliations of the copper paint film 1-2 exfoliations of the bupper paint film accepted to be exfoliations of the upper paint film are not accepted to be at all are accepted: ten or more exfoliations of the upper paint film are accepted.

4)

a)

b)

c)

d)

e)

f)

g)

h)

i)

j)

k)

l)

m)

n)

o)

p)

q)

r)

s)

t)

u)

v)

w)

x)

y)

z)

aa)

ab)

ac)

ad)

ae)

af)

ag)

ah)

ai)

aj)

ak)

al)

am)

an)

ao)

ap)

aq)

ar)

as)

at)

au)

av)

aw)

ax)

ay)

az)

ba)

bb)

bc)

bd)

be)

bf)

bg)

bh)

bi)

bj)

bk)

bl)

bm)

bn)

bo)

bp)

bq)

br)

bs)

bt)

bu)

bv)

bw)

bx)

by)

bz)

ca)

cb)

cc)

cd)

ce)

cf)

cg)

ch)

ci)

cj)

ck)

cl)

cm)

cn)

co)

cp)

cq)

cr)

cs)

ct)

cu)

cv)

cw)

cx)

cy)

cz)

da)

db)

dc)

dd)

de)

df)

dg)

dh)

di)

dj)

dk)

dl)

dm)

dn)

do)

dp)

dq)

dr)

ds)

dt)

du)

dv)

dw)

dx)

dy)

dz)

ea)

eb)

ec)

ed)

ee)

ef)

eg)

eh)

ei)

ej)

ek)

el)

em)

en)

eo)

ep)

eq)

er)

es)

et)

eu)

ev)

ew)

ex)

ey)

ez)

fa)

fb)

fc)

fd)

fe)

ff)

fg)

fh)

fi)

fj)

fk)

fl)

fm)

fn)

fo)

fp)

fq)

fr)

fs)

ft)

fu)

fv)

fw)

fx)

fy)

fz)

ga)

gb)

gc)

gd)

ge)

gf)

gg)

gh)

gi)

gj)

gk)

gl)

gm)

gn)

go)

gp)

gq)

gr)

gs)

gt)

gu)

gv)

gw)

gx)

gy)

gz)

ha)

hb)

hc)

hd)

he)

hf)

hg)

hi)

hj)

hk)

hl)

hm)

hn)

ho)

hp)

hq)

hr)

hs)

ht)

hu)

hv)

hw)

hx)

hy)

hz)

ia)

ib)

ic)

id)

ie)

if)

ig)

ih)

ii)

ij)

ik)

il)

im)

in)

io)

ip)

iq)

ir)

is)

it)

iu)

iv)

iw)

ix)

iy)

iz)

ja)

jb)

jc)

jd)

je)

jf)

fg)

fh)

gi)

gj)

gk)

gl)

gm)

gn)

go)

gp)

gq)

gr)

gs)

gt)

gu)

gv)

gw)

gx)

gy)

gz)

ha)

hb)

hc)

hd)

he)

hf)

hg)

hi)

hj)

hk)

hl)

hm)

hn)

ho)

le 3]

No.	試験方法(2)		結果
	試験材料	試験条件	
第11号	31	24時間	24時間
第12号	32	24時間	24時間
第13号	33	24時間	24時間
第14号	34	24時間	24時間
第15号	35	24時間	24時間
第16号	36	24時間	24時間
第17号	37	24時間	24時間
第18号	38	24時間	24時間
第19号	39	24時間	24時間
第20号	40	24時間	24時間
第21号	41	24時間	24時間
第22号	42	24時間	24時間
第23号	43	24時間	24時間
第24号	44	24時間	24時間
第25号	45	24時間	24時間
第26号	46	24時間	24時間
第27号	47	24時間	24時間
第28号	48	24時間	24時間
第29号	49	24時間	24時間
第30号	50	24時間	24時間

0] 0.0mm of the method-of-application (2) examples 23-49 and the example 7 of a carbon - 9 board thickness. The electrolytic zinc-coated carbon steel sheet of plating weight 20 g/m² of one side After cleaning washing. The surface treatment agent shown above-mentioned table 1 on it is painted so that desiccation thickness may be set to 0.3 mmeters. After being burned on the conditions from which PMT (the highest attainment version of a steel plate) becomes 100 degrees C in 15 seconds. Serious kuroon #1000 White Kansai Paint Co., Ltd. make, heat-curing mold acrylic resin coating, white) was painted so desiccation thickness might be set to 30 micrometers, and it could be burned for 30 minutes 10 degrees C, and each test color card was created.

1] About each obtained test color card, corrosion resistance and adhesion of a paint film was examined. The test result is shown in the after-mentioned table 4. The trial was performed according to the following test method.

2] Adhesion of a paint film The blanch of 11 every direction each which reaches a base a knife was put into the paint film side in a grid pattern, and 100 grids of 1mm angle were cut. The following criteria estimated exfoliation extent of the upper paint film at the time of using cellophane adhesive tape in this square section, and removing a tape in an instant, in which 3-10 exfoliations of the upper paint film 1-2 exfoliations of the bumper paint film accepted to be exfoliations of the upper paint film are not accepted to be at all are rated : ten or more exfoliations of the upper paint film are accepted.

3] Corrosion resistance To the test color card which carried out the seal of the edge and part and flesh-side surface part of a test color card, it is JIS. While the salt spray test filled to 24371 was performed for 240 hours and the following criteria estimated extent of the general paint film section, and extent of blistering of the cross-cut section, the paint exfoliation width (mm) after removing the cross-cut section on a tape was indicated.

to rust generating extent of the general section)
in which generating of white rust is not accepted : for generating extent of less than 10% and the rust, generating extent of less than 50% and white rust is [generating extent of white / generating extent of less than 5% of paint film area, and white rust / area / 5% or more paint film] 50% or more of paint film area in 10% or more of paint film area.

to width of face of the cross-cut section)
or less than 2mm and the single-sided blister width of face from cross cut, less than 5mm the single-sided blister width of face from cross cut are [the single-sided blister width of from a cross cut / less than 1mm and the single-sided blister width of face from cross cut] 5mm or more at 2mm or more in 1mm or more.

4]

le 4]

表 4

No.	試験方法(3)		結果
	試験材料	試験条件	
第11号	31	24時間	24時間
第12号	32	24時間	24時間
第13号	33	24時間	24時間
第14号	34	24時間	24時間
第15号	35	24時間	24時間
第16号	36	24時間	24時間
第17号	37	24時間	24時間
第18号	38	24時間	24時間
第19号	39	24時間	24時間
第20号	40	24時間	24時間
第21号	41	24時間	24時間
第22号	42	24時間	24時間
第23号	43	24時間	24時間
第24号	44	24時間	24時間
第25号	45	24時間	24時間
第26号	46	24時間	24時間
第27号	47	24時間	24時間
第28号	48	24時間	24時間
第29号	49	24時間	24時間
第30号	50	24時間	24時間

[0125] To #5192 aluminum plate with the method-of-application (4) examples 34-44 and an example [of a comparison / 10] - a 12 thickness of 0.27mm, after cleaning washing. The surface treatment agent shown in the above-mentioned table 1 on it is painted so that desiccation thickness may be set to 0.3 micrometers. Epical 1009 (Japan epoxy resin company make ---) after being burned on the conditions which serve as PMT 100 degree C in 15 seconds The bisphenol A mold epoxy resin, weight-per-epoxy-equivalent 3.550, and number-average-molecular-weight 3,750 80 section. The clear coating which consists of the HITANORU 4023 (Hitachi Chemical Co., Ltd. make, phenol resin) 20 section and the phosphoric-acid 0.4 section was painted by the roll coater so that dry paint film weight might serve as 120 mg/cm², the inside of the hot-air-drying furnace of a conveyor conveyance type was passed, it baked, and the test color card was obtained. 240 degrees C and drying-furnace secret communication fault time amount made [PMT] printing conditions the conditions for 20 seconds. Based on the following test method, various trials were performed about the obtained test color card. The test result is shown in the after-mentioned table 5.

[0126] Test-method workability : Using a special goby chip box mold E. I. du Pont de Nemours impact test machine, the one lower part is installed in a tester on both sides of an aluminum plate with a thickness of 0.3mm between the bending sections of the test color card used as 2 chip boxes so that a paint film side may become outside. After the contact surface is having dropped the spindle of iron with an even thickness of 1kg from height of 50cm, having bent and giving an impact to the section, the current value (mA) of 2mm width of face of 0.5 bending points at the time of passing the electrical potential difference of V for 5 seconds was measured to the bending point, and the following criteria estimated.

C : for less than 1.0mA and *current value, less than 5.0mA and *current value are [a current value / less than 0.5mA and *current value] 5.0mA or more at 1.0mA or more in 0.5mA or more.

[0127] Processing section corrosion resistance : the can top which performed **** processing of a test color card using the **** press machine it winds and fastens to the boiler barrel filled up with the water solution which dissolved the maleic-acid 2 section, the citric-acid 2 section, and the salt 2 section in the deionized water 100 section. After the paint film side of this test color card by which **** processing was carried out stored for five days in the condition of having been immersed in contents in the 50-degree C interior of a room, the can was cleared, the condition of a can top was observed and the following criteria estimated.

C : although rust is not accepted in the can top abnormalities are not accepted to be to a can top, rust is remarkably accepted to be for a while.

[0128] Film [-proof] remainder nature (feather [-proof] ring nature) **** processing was performed to the test color card like the case where processing section corrosion resistance is evaluated, opening was carried out so that opening of that lid might be pulled up in the

